



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

다매체동태모형 최적화를 위한 농도
관측자료의 선택이 예측의 불확실성
에 미치는 영향

Influence of monitoring data selection for optimization
of a steady state multimedia model on the nature and
magnitude of the model prediction uncertainty

2016년 8월

서울대학교 환경대학원

환경계획학과 환경관리전공

김 희 석

다매체동태모형 최적화를 위한 농도 관측자료의 선택이 예측의 불확실성 에 미치는 영향

지도교수 이 동 수

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함

2016년 7월

서울대학교 환경대학원
환경계획학과 환경관리전공
김 희 석

김희석의 박사학위논문을 인준함

2016년 7월

위 원 장 윤 제 용

부 위 원 장 오 능 환

위 원 김 승 규

위 원 박 정 규

위 원 이 동 수

(인)

(인)

(인)

(인)

(인)

국문 초록

화학물질의 환경노출평가에 사용될 다매체동태모형은 넓은 범위의 물리화학적 특성을 가진 매우 많은 화학물질들(신규물질 포함)을 평가할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 가능한 한 넓은 범위의 물리화학적 특성에 대해 적용 가능하도록 모형이 다양한 종류의 물질을 대상으로 최적화가 이루어져야 한다. 그러나 모형의 최적화에 필요한 다매체 환경 중 관측값은 일반적으로 제한된 수의 화학물질에 대해서만 축적되어있다. 화학물질의 환경 동태는 그 물리화학적 특성과 배출 특성에 따라 매우 다양하기 때문에, 최적화에 사용되지 않은 물질들에 대한 모형 예측의 불확실성은 상대적으로 클 수밖에 없다. 그럼에도 불구하고 환경노출평가에 사용되는 다매체동태모형의 불확실성의 크기 자체와 그 크기를 좌우하는 관측값의 영향에 대한 연구는 국내·외적으로 거의 전무하다.

따라서 본 연구에서는 모형의 최적화를 위해 관측값들의 부분적 혹은 선별적 사용이 모형 예측의 불확실성에 미치는 영향을 평가하고 모형의 최적화를 위해 가장 합리적인 관측값의 선택 방식과 그를 위한 모니터링 방안을 제시하고자 하였다.

평가를 위해 1999년부터 2012년까지 기간 동안 모니터링 사업을 통해

측정된 전국 96개 지역에 대한 다매체(대기, 수체, 저토 그리고 토양) 오염도 관측자료 74641개를 문헌을 통해 수집하였다. 해당 물질은 총 45종의 반휘발성유기화합물로 Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), phthalates 그리고 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) 이다. 이 관측값을 이용하여 먼저 매체간 퓨가시티 비교를 통한 열역학적 평형상태 여부와 시·공간별 통계적 오염도 평가를 통한 매체쌍 상대농도의 정상상태 여부를 각각 평가하였다. 그리고 이러한 결과를 바탕으로 사용 가능한 관측값을 모두 사용하는 경우와 일부 값만 사용하는 경우 등 총 12개의 최적화용 관측값 세트를 선정하여 각각 최적화를 실시하고 관측값과 모형예측값의 차이, 왜도 그리고 상관관계 등 통계적 평가를 통해 관측값의 선택이 모형예측의 불확실성에 미치는 영향을 분석하였다.

국내 환경에서 오염물질들은 전체 경우 중 84.4%는 특정 시간 및 공간에서는 평형상태 가능성이 있는 것으로 확인되었으며, 개별 물질그룹별로는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 87.1%, 97.5%, 68% 그리고 80%였다. 인접 매체와 확산에 의한 오염물질의 직접적인 교환이 발생하는 대기-수체, 대기-토양 그리고 수체-저토 매체쌍의 퓨가시티의 비($f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$, $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$ 그리고 $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$)는 공통적으로 분자량 또는 옥탄올-물 분배 계수가 증가함에 따라 감소하는

경향을 나타내었다. 다만, PBDEs의 수체-저토 매체쌍 퓨가시티의 비는 대조적으로 분자량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 일반적으로 분자(분자량)가 커짐에 따라 매체 간 이동에 걸리는 시간이 길어져서 평형에서 더 떨어진 상태에 있다는 것을 보여준다.

매체쌍별 상대농도는 전체 경우 중 70%가 통계적으로 정상상태로 평가되었으며, 개별 물질그룹별로는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 37.6%, 82.5%, 88% 그리고 94.5%였다. 여기서 정상상태로 확인된 상대농도 자료들만 이어지는 최적화와 예측력 평가에 사용되었다.

최적화에 있어서 사용 가능한 모든 관측값을 이용하는 경우 당연히 최적화 전과 비교해서 모형 예측력이 현저하게 개선되었다. 그러나 특정 물질그룹의 관측값만 이용하는 경우에는 해당 물질그룹에 대한 모형 예측력은 개선되지만 다른 물질그룹에 대해서는 악화되었다. 대조적으로, 관측값이 존재하는 화학물질의 개수를 줄이더라도 전체 물리화학적 특성을 반영할 수 있도록 그 범위를 고려하여 최적화에 이용하는 경우에는 전체 화학물질을 이용하는 결과와 큰 차이를 보이지 않았다. 최적화된 모형의 상대농도 예측값들은 전체 42종 물질 156개 중 90%가 관측값과 10배 이내의 편차를 보이는 것으로 확인되었다.

이러한 결과는 모형의 최적화를 위해 사용되는 관측값 세트의 종류와

특성에 따라 모형 예측력이 크게 좌우되며, 심지어는 모형 예측력의 신뢰도를 떨어뜨릴 수도 있다는 것을 보여준다. 본 연구에서는 이러한 불확실성의 특성과 정도에 대해 정성적, 정량적으로 평가하였으며 이에 따르면 물리화학적 특성이 다른 다양한 화학물질들에 대해 고른 예측 신뢰도를 가지도록 모형이 최적화되기 위해서는 최적화에 사용될 화학물질의 특성 범위 자체가 가능한 한 넓도록 선정되는 것이 대단히 중요하다. 또한 이러한 결과는 다매체동태모형의 신뢰성을 높이기 위해 관측값을 얻으려는 경우 모니터링 계획의 수립에 적용되어야 한다.

주요어: 다매체동태모형, 최적화, 불확실성, 정상상태, 평형상태,

상대농도, 플가시티, 반휘발성유기화합물

학번: 2009-30692

목 차

국문 초록.....	3
목차.....	7
List of Tables.....	10
List of Figures.....	12

제 1장: 서론.....	14
1.1 연구배경.....	14
1.2 연구 목적 및 구성.....	18
1.3. 연구 공간적 범위.....	20
1.4 사용 다매체동태모형.....	22
1.5 다매체 오염도 데이터 수집.....	22

제 2장: 반휘발성유기화합물의 두 매체간 평형여부 평가: 대기-수체, 대기-토양, 수체-토양, 수체-저토 그리고 토양-저토.....	28
2.1 연구재료 및 방법.....	30
2.1.1 퓨가시티와 상대 퓨가시티	30
2.1.2 매체쌍별 상대농도 계산 및 확률분포 확인.....	36
2.2 연구결과 및 고찰.....	37
2.2.1 물질그룹별, 매체쌍별 상대농도 수준 특성.....	37
2.2.2 매체간 평형.....	46

제 3장: 대기-수체, 대기-토양, 수체-토양, 수체-저토 그리고 토양-	
--	--

저토 매체쌍들의 상대농도는 정상상태인가?	59
3.1 연구재료 및 방법	60
3.1.1. 공간적 분석	60
3.1.2. 정상상태 통계적 평가	61
3.2 연구결과 및 고찰	62
3.2.1 상대농도의 공간적 변이	62
3.2.2 정상상태 평가	67
 제 4장: 최적화용 다매체농도 관측자료의 특성이 정상상태 다매체 동태모형 예측의 불확실성에 미치는 영향	80
4.1 연구재료 및 방법	81
4.1.1 매개변수 민감도 분석	81
4.1.2 매개변수 최적화	82
4.1.3 매개변수 최적화에 사용될 모니터링 데이터 선정	84
4.1.4 최적화 및 예측력 평가	86
4.2 연구결과 및 고찰	87
4.2.1 매개변수의 민감도	87
4.2.2 최적화용 데이터 특성에 따른 모형 예측의 불확실성	95
4.2.3 최적화된 모형의 예측력 및 불확실성 평가(상대농도를 중심으로)	108
4.2.4 최적화된 모형의 예측력 및 불확실성 평가(농도를 중심으로)	113
4.2.5 정상상태 모형에서의 간헐적인 강우조건 반영	124

제 5장: 결론.....	131
5.1 연구결과 요약 및 의의.....	131
5.2 한계 및 향후 연구.....	133
참고문헌.....	136
부록.....	145
Table A1. Chemicals and environmental media included in previous studies for SimpleBox evaluation.....	145
Table A2. The numbers of monitoring area and the concentration ratio data used in the present work.	148
Table A3. The probability distribution of the concentration ratios.....	150
Table A4. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PCDD/Fs.....	152
Table A5. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PBDEs.....	154
Table A6. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of phthalates.....	155
Table A7. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PAHs.....	156
Table A8. Default values and ranges of input parameters used for sensitivity analysis.....	157
Table A9. The chemicals assessed for sensitivity analysis.....	165
Table A10. Summary of the selected data with methods.....	170
Abstract.....	178

List of Tables

Table 1-1. The monitoring areas and their land use types.....	24
Table 1-2. The chemicals assessed in the present study.....	25
Table 1-3. The numbers of monitoring area and concentration data used in the present work.....	26
Table 2-1. Statistical properties of environmental parameters for Monte-Carlo calculation of the fugacity ratio.....	35
Table 2-2. Pearson correlation coefficient of CRs and chemical properties of log scale.....	45
Table 2-3. Number of medium pairs regarding likelihood of equilibrium determined from the 95% confidence interval of fugacity ratio.....	47
Table 3-1. Occurrence of the statistically different concentration ratio in individual areas.....	63
Table 3-2. Ranges of coefficient of variation for the concentration and the concentration ratios across the sampling areas.....	64
Table 3-3. Correlation between coefficient of variation of the atmospheric concentration with the atmospheric fate properties.....	67
Table 3-4. The ranges of the total concentration and of the ratio of the total concentrations.....	73
Table 3-5. Results of statistical test on steady state.....	74
Table 3-6. Number of medium pairs regarding likelihood of equilibrium determined from the 95% confidence interval of fugacity ratio.....	76
Table 3-7. The point value (geometric mean) and range of the concentration ratio at steady state.....	77
Table 4-1. Selected sensitive parameters and their frequency of cases where parameter was found sensitive of SC/SI on concentration ratio for individual chemical groups.....	92
Table 4-2. Optimized values of the parameters varying with the monitoring data selection method.....	96
Table 4-3. Statistical significance (p value) of the difference between the data selection methods in individual squared residuals.....	103

Table 4-4. Correlation coefficient between predicted concentration ratio and geometric mean of observed concentration ratios.....	106
Table 4-5. Summary of performance change after optimization.....	107

List of Figures

Fig. 1-1. Monitoring locations in the study area.....	21
Fig. 2-1. The level of the concentration ratio (CR): (a) $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$, (b) $C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$, (c) $C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$, (d) $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$, (e) $C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$. The boxes represent the 25 th and 75 th percentiles, the solid line is the median, and the diamond symbol is the average. Whiskers outside the box denote the maximum and minimum value excluding outliers. The solid circles denote outliers which are more than $75^{\text{th}} + 1.5 \times \text{IQR}$ or less than $25^{\text{th}} - 1.5 \times \text{IQR}$	44
Fig. 2-2. The ratios of fugacity for (a) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$, (b) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$, (c) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{soil}}$, (d) $f_{\text{water}}/f_{\text{soil}}$, (e) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$. Error bars denote 95% interval and range. Closed circles denote geometric mean.....	55
Fig. 2-3. The relationship between fugacity ratios and physicochemical properties: (a) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{aw} at 25 °C, (b) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{ow} at 25 °C, (c) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{oa} at 25 °C, (d) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{ow} at 25 °C, (e) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$ vs. MW, (e) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$ vs. K_{ow} at 25 °C	58
Fig. 3-1. The relationship between the coefficient of variation (CV) in space of the concentration ratio (CR) and that of the concentration.....	65
Fig. 3-2. Temporal trends of the total concentrations for the 4 chemical groups.	71
Fig. 3-3. Temporal trends of the total concentration ratios for the 4 chemical groups.....	72
Fig. 4-1. Sensitivity of meteorological and environmental parameters: (a) sensitivity coefficient on concentration, (b) sensitivity index on concentration, (c) sensitivity coefficient on concentration ratio, and (d) sensitivity index on concentration ratio.....	92
Fig. 4-2. Optimization performance: (a) sum of squared residuals (b) average of squared residuals, and (c) average and skewness of residuals. Base and M denote "before optimization" and monitoring data selection method, respectively.....	102
Fig. 4-3. Predicted concentration ratio versus geometric mean of observed concentration ratios. Error bar denotes the range. Red and blue dotted lines indicate deviation of factors of 10 and 100 from the diagonal, respectively.....	108
Fig. 4-4. Predicted particulate phase fractions in air by Junge equation as	

compared to observed ones (NIER,2002c,2003c,2004c,2005c; Han et al., 2006; Park et al., 2002; Chen et al., 2011; Cincinelli et al., 2014; Park and Kim, 2002). \emptyset denotes the particle phase fraction of chemical in air.....110

Fig. 4-5. Optimization performance on concentration: (a) air concentration, (b) water concentration, (c) sediment concentration, and (d) soil concentration. Error bar denotes the range. The prediction is result of applying the emission of year 2004.118

Fig. 4-6. NO_x emission rate (ton/year)121

Fig. 4-7. Observed concentration value of NO₂ in air from 2004 to 2013....121

Fig. 4-8. Observed vs. predicted concentration value of NO₂ in air. Error bars denote range. Closed circles denote geometric mean.....123

Fig. 4-9. Continuous rain condition: (a) water concentration, (b) sediment concentration, and (c) soil concentration. Error bar denotes the range.....128

Fig. 4-10. Intermittent rain condition: (a) water concentration, (b) sediment concentration, and (c) soil concentration. Error bar denotes the range.....130

Fig. 5-1. The fate property range of the chemicals used in the present work. K_{ow} and K_{aw} denote octanol-water partition coefficient and dimensionless Henry's law constant, respectively, at 25 °C. (Domain (I) denotes the one for further studies while few chemicals may have fate properties belong to domain (II).)135

1장: 서론

1.1 연구배경

국내에서는 4만 4천종 이상의 화학물질이 유통되고 있으며, 매년 300여종 이상의 화학물질이 새로이 국내시장에 진입하고 있다(MOE, 2015a). 이에 다양한 화학물질에 대한 안전 관리가 중요한 과제로 대두되고 있는 실정이며, 사전 위해성 평가 및 안전성 확보를 골자로 하는 한국형 REACH (Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals of the European Union)인 화학물질 등록 및 평가에 관한 법률(이하 화평법)이 2013년 제정되고 2015년부터 시행되고 있다. 화평법에 따르면 신규화학물질 또는 연간 1톤 이상 등록대상기존화학물질은 유해성이 있다고 확인되면 환경 노출로 인한 위해성을 평가하기 위해 전국 규모의 대기, 수체, 저토, 그리고 토양 각각에 대한 예측환경농도(Predicted environmental concentration)를 계산해야 한다. 유럽연합에서는 다매체동태모형(Multi-media mass balance models)을 다매체 예측환경농도를 계산하는데 사용하고 있으며(Armitage et al., 2007; Berding and Matthies, 2002; ECHA, 2012; Lijzen and Rikken, 2004; MacLeod et al., 2002; van de Meent, 1995), 이러한 다매체동태모형은 특히 관측 데이터가 부족한 상황에서 학술적

연구 및 화학물질 규제를 위한 정책 결정에도 폭넓게 활용되고 있다(Buser et al., 2012; MacLeod et al., 2010). 국립환경과학원과 환경부에서는 화평법을 지원하기 위한 스크리닝 수준의 한국형 정상상태 다매체동태모형을 2012년부터 개발 중에 있다(MOE, 2015b; 2014; NIER, 2012a). 다매체동태모형의 개발의 핵심은 크게 화학물질의 환경에서의 유입, 이동, 축적 그리고 소멸을 묘사할 수 있는 메커니즘의 개발, 사용 매개변수들의 값 결정 그리고 개발 모형의 평가로 구분할 수 있다. 이때 메커니즘은 모형의 사용 목적에 따라 복잡성의 정도 및 사용 수식 등 다양하지만 평가 환경에 따라 크게 달라지는 것은 아니기 때문에 동일한 목적으로 먼저 개발된 메커니즘을 차용하는데 어려움은 없다. 그러나, 다매체동태모형에 사용되는 기상, 환경 그리고 대상물질의 거동과 관련된 매개변수들의 값에 대한 결정과 모형의 예측력 평가는 평가 지역의 공간적 특성과 화학물질의 오염도가 반영되어야 한다. Berding과 Matthies (2002)은 다매체동태모형 중 잘 알려진 유럽연합의 SimpleBox (ECHA, 2012; van de Meent, 1995)를 통해 평가 환경에 따라 매개변수 설정을 달리하면 결과에 유의한 차이가 있음을 확인하였다. 그런데 상당수 매개변수는 모형 결과에 미치는 영향이 크지만 측정값 부족, 관련 정보의 부재 그리고 시·공간적인 변동성 등으로 인해 평가 지역의 특성을 대표하는 값을 결정하기 어렵다. 특히 평가 공간의 범위가

커질수록 시·공간적인 변동성도 더욱 커지기 때문에 적절한 대푯값을 선정하는 것은 더욱 어려워진다. 이러한 경우에는 관측값과 모형 예측값의 차이를 최소화하는 매개변수의 값을 찾는 최적화 작업을 통해 매개변수의 값을 결정할 수 있다(Sarker and Newton, 2007; Wu et al., 2014). 그런데, 일반적인 환경 모형들은 최적화에 있어서 특정 화학물질 또는 비슷한 특성을 가진 화학물질 그룹만 고려하는 것과는 달리, 화평법을 위한 다매체동태모형은 수많은 물질들을 평가해야하기 때문에 최적화를 통해 매개변수의 값을 결정할 때 넓은 물리화학적 특성 범위를 고려해야 함은 물론 동시에 4개의 주요 환경 매체(대기, 수체, 저토 그리고 토양)를 모두 포함해야한다. 그리고, 예측 농도는 전국을 대표할 수 있는 농도 값 이어야 한다. 그런데 현실적으로 전국적인 수준에서의 다매체 관측값이 있는 화학물질의 수는 화평법에서 평가 대상으로 하는 물질 대비 매우 적다. 또한 신규물질의 경우에는 다매체 관측값이 존재하지 않는다. 따라서 다매체동태모형 최적화는 불가피하게 일부 특정 물질의 관측값만 사용될 수 밖에 없다. 그런데 화학물질들은 물리화학적 특성과 배출 특성의 차이에 따라 매우 다양한 환경 동태 특성을 가진다. 따라서 일부 특정 물질의 관측자료를 가지고 최적화를 했을때 다른 특성을 가진 화학물질들에 대해서도 적절하게 최적화가 되는지?, 아니면 최적화전에 비해 예측력이 악화되는 것은 아닌지?

이러한 불확실성을 추정하는 것은 합리적이다. 그러나 다매체동태모형은 국제적으로 오랜 기간 사용되어 왔고 국가적 차원에서의 화학물질 관리에 사용되어 왔음에도 불구하고, 다양한 화학물질의 물리화학적 특성을 고려한 매개변수 최적화 그리고 최적화에 따르는 불확실성은 보고된 바 없다. 따라서 효율적인 최적화를 위해서는 어떤 특성의 데이터를 이용 또는 생산해야 하는지도 확인된 바 없다. 이에 대한 가장 큰 이유는 다매체 관측값과 배출량 정보의 부족 때문이며, 이러한 데이터의 부족으로 다매체동태모형 예측력에 대한 엄격한 평가도 제한되어왔다(Bakker et al., 2003; Berding, 2000; Jager et al., 1998; Lijzen and Rikken, 2004; Struijs and Peijnenburg, 2002; Trapp and Matthies, 2002). 따라서 모형의 오랜 사용 기간에도 불구하고 모형 예측력 평가들은 화학물질들의 넓은 물리화학적 특성 범위에 비해 일부 물질들에 대해서만 있었으며, 대부분 경우 평가물질들의 실제 다매체 환경에서의 동태 특성에 대한 충분한 이해 없이 단순히 관측값과 모형값의 차이를 확인하는데 그쳤다. 또한 환경 주요 매체인 대기, 수체, 저토 그리고 토양 모두 동시에 고려하지도 않았다(부록 Table A1). 이 4개 매체를 모두 평가했다라도 사용된 모니터링 데이터는 시·공간적으로 동일한 기간 및 동일 지역에 대해 일관되게 측정되지 않았다(Gobas et al., 1998; Severinsen et al., 1996; Struijs and Peijnenburg, 2002; Zhang et

al., 2003). 이러한 관점에서 현재 사용되고 있는 다매체동태모형의 예측력은 어느 정도의 정확성(또는 불확실성)을 가지고 있는지, 평가물질에 따른 예측 특성은 어떤지 아직까지 선명하게 답해지지 않고 있다.

1.2 연구 목적 및 구성

본 연구의 목적은 다음과 같다. 1) 평가 물질들 대비 일부 물질들의 데이터만 최적화에 사용될 때 최적화용 물질들의 특성과 데이터의 양에 따른 모형 예측의 불확실성을 평가하고 모형의 최적화를 위해 가장 합리적인 관측값의 선택 방식과 그를 위한 모니터링 방안을 제시한다. 2) 최적화된 모형의 예측력에 있어서 관측값과의 차이는 어느 정도인지 그리고 대상 물질의 물리화학적 특성에 따른 예측 경향을 평가한다. 3) 최적화 및 최적화 모형 예측력 평가에 앞서 대상 화학물질들의 실제 환경에서의 동태 특성에 대한 이해를 높이고 이를 바탕으로 깊이 있고 일관성 있는 평가를 위해 매체쌍에 대한 열역학적 평형 여부 및 상대농도의 시간에 따른 변화 특성을 평가한다.

본 연구는 총 5장으로 구성되어 있다.

제 1장에서는 본 연구의 배경과 목적, 연구의 구성, 평가공간의 범위, 사용 모형 설명 그리고 사용 데이터를 기술한다.

제 2장에서는 다매체 모니터링 데이터를 이용하여 화학물질의 물리화학적 특성에 따른 매체쌍 상대농도의 수준과 열역학적 평형 여부를 평가한다.

제 3장에서는 다매체 모니터링 데이터를 이용하여 매체쌍에 대한 상대농도의 시간에 따른 변화 특성을 평가한다. 특히 정상상태 다매체동태모형과의 일관성 있는 비교 평가를 위해 물질별, 매체쌍별 정상상태에 있는 데이터를 확인한다.

제 4장에서는 최적화용 관측자료의 특성(화학물질, 데이터 수)에 따른 모형 예측의 불확실성을 평가한다. 또한 최적화된 모형의 예측력과 대상물질의 물리화학적 특성에 따른 예측 경향을 확인한다.

제 5장에서는 본 연구의 주요 결과들을 요약하고 향후 연구 방향을 제시한다.

1.3. 연구 공간적 범위

본 연구의 공간적 범위는 Fig. 1-1에 나타난 것처럼 남한 전역으로 경도 33°-39° N 그리고 위도 124°-130° E에 위치하고 있으며 내륙(100,201 km²)은 산림, 농지, 도시지, 그리고 지표수가 각각 64.5%, 19.6%, 13.1%, 그리고 2.8%의 비율로 구성되어있다(Korean Statistical Information Service, <http://kosis.kr/>). 평년(1981년~2010년)에 대한 연평균 기온, 강수량 그리고 풍속은 각각 12°C, 1360 mm 그리고 2.13 m/s이다(Korea Meteorological Administration, <http://www.kma.go.kr/>). 강수량의 약 50%-60%는 여름철(6월~9월)에 집중되어 있으며 겨울에는 북서풍이 여름에는 남서풍이 강하다. 환경 노출 평가를 위해 예측환경농도가 필요한 매체는 대기, 수체, 저토 그리고 토양으로 본 연구에서의 평가 환경 매체도 이 4개 매체로 정하였다.

1.4 사용 다매체동태모형

다양한 다매체동태모형들 중에서 정상상태 모형이면서 공간적 규모가 지역규모(regional scale)인 유럽연합의 SimpleBox(v.3.24a) (<http://www.envsci.science.ru.nl/cemnl/eutgds spreadsheet/eutgds spreadsheet.zip>)를 본 연구에서 사용하였다. SimpleBox로 선정한 이유는 모형의 공간적 범위가 남한 전국에 적용하기 용이하며, 다수의 물질을 스크리닝 수준에서 빠르게 평가할 수 있기 때문이다. 또한 기존 연구에서 사용 수식 및 모형 예측력에 대한 여러 다매체동태모형 비교 평가의 기준모형으로 사용된 바 있기(Shatalov et al., 2005) 때문에 SimpleBox를 통한 최적화 평가 결과들은 다른 다매체동태모형들에도 적용 가능할 것이다. 오리지널 SimpleBox는 엑셀형태이지만 본 연구에서는 최적화 평가를 위해 Fortran 버전으로 변환하였다. 이때 한국 환경과 맞지 않는 대륙과의 강의 연결과 같은 지형적 특성은 배제하였다.

1.5 다매체 오염도 데이터 수집

다매체 오염도 데이터는 정부 및 국가 산하 연구기관의 국가 전역 모니터링 사업 결과들을 통해 수집하였다. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furan (PCDD/Fs)와 phthalates는 1999년부터 2011년까지(NIER,

2000a,b, 2001a,b, 2002a,b, 2003a,b, 2004a,b, 2005a,b, 2006a,b, 2007a,b, 2008a,b, 2009a,b, 2010a), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)는 2008년부터 2012년까지(NIER, 2008c, 2009c, 2010b,c, 2011, 2012b), 그리고 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)는 1999년부터 2004년까지의(NIER, 2002c, 2003c, 2004c, 2005c) 오염도 결과들을 선정하여 정리하였다. 본 연구에 사용되는 오염도 데이터의 선정 기준은 다음과 같다. 1) 모니터링 데이터는 각 샘플링 지역에서 대기, 수체, 토양, 저토 농도를 포함하고 있어야 한다. 2) 한 지역에서 4개 매체에 대한 샘플링은 비슷한 기간 내에 이루어져야 하며 6개월을 넘지 않는다(보통 2개월 이내). 3) 모니터링 및 시료의 분석은 정도보증 및 정도관리(QA/QC) 지침을 따라야 한다(MOE, 2011). 4) 최소한 3년 이상의 연속적 매체별 모니터링 자료가 가용해야 한다.

Fig. 1-1과 Table 1-1에 나타낸 것처럼, 모니터링 지역은 총 96개 지역으로, 도시, 산업, 농지 그리고 산림지와 같은 주요 토지 유형들을 다 포함하고 있다. 도시 및 산업 지역 몇몇 지역에서는 다수 지점에 대한 모니터링 데이터가 가용하다. 대상물질은 총 45종의 반휘발성유기화합물이며 Table 1-2에 정리하였다. 총 사용 데이터는 74641개이며, Table 1-3에 나타낸 것처럼 물질별로 모니터링 지역, 매체 그리고 데이터의 수는 다양하다.

Table 1-1. The monitoring areas and their land use types.

Area Name	Land use	Area Name	Land use	Area Name	Land use	Area Name	Land use
Andong	Forest	Gimcheon	Forest	Jangheung	Forest	Seocheon	Forest
Ansan	Industrial	Gimje	Agricultural	Jangseong	Forest	Seongnam	Urban
Anseong	Forest	Gimpo	Agricultural	Jeju	Forest	Seosan	Forest
Anyang	Urban	Gokseong	Forest	Jeongseon	Forest	Seoul	Urban
Asan	Forest	Gongju	Forest	Jeonju	Urban	Siheung	Industrial
Boryeong	Forest	Gumi	Industrial	Jinju	Forest	Sokcho	Forest
Busan	Urban	Gunsan	Agricultural	Masan	Forest	Suncheon	Forest
Buyeo	Forest	Gurye	Forest	Miryang	Forest	Suwon	Urban
Changnyeong	Forest	Gwangju	Urban	Mokpo	Urban	Taeon	Forest
Changwon	Industrial	Gwangyang	Industrial	Muan	Agricultural	Ulleung	Forest
Cheonan	Forest	Gyeongju	Forest	Muju	Forest	Ulsan	Industrial
Cheongju	Industrial	Hadong	Forest	Mungyeong	Forest	Wanju	Forest
Chilgok	Forest	Haenam	Forest	Naju	Forest	Yangju	Forest
Chuncheon	Forest	Hanam	Urban	Namhae	Forest	Yangpyeong	Forest
Chungju	Forest	Hapcheon	Forest	Namyangju	Forest	Yangsan	Forest
Daegu	Industrial	Hoengseong	Forest	Nonsan	Forest	Yangyang	Forest
Daejeon	Urban	Hwacheon	Forest	Paju	Forest	Yeoju	Forest
Damyang	Forest	Hwaseong	Agricultural	Pocheon	Forest	Yeongcheon	Forest
Dangjin	Agricultural	Hwasun	Forest	Pohang	Industrial	Yeongdeok	Forest
Danyang	Forest	Icheon	Agricultural	Pyeongchang	Forest	Yeonggwang	Forest
Dongducheon	Forest	Iksan	Agricultural	Pyeongtaek	Agricultural	Yeongju	Forest
Ganghwa	Forest	Imsil	Forest	Sacheon	Forest	Yeosu	Industrial
Gangneung	Forest	Incheon	Industrial	Samcheok	Forest	Yesan	Forest
Gapyeong	Forest	Inje	Forest	Sangju	Forest	Yongin	Forest

Note: Land Use was designated as “Industrial” if the area is one of Ansan, Changwon, Cheongju, Daegu, Gumi, Gwangyang, Incheon, Pohang, Siheung, Ulsan and Yeosu, which are a main industrial area of South Korea. It was designated as “Urban” if the area has a density of at least 1500 inhabitants per km² and a minimum population of 50000 (Dijkstra and Poelmann, 2014), except “Industrial” area. It was designated “Agricultural” if agricultural area larger than forest area, otherwise “Forest”.

Table 1-2. The chemicals assessed in the present study.

Chemical	Abbreviation	Chemical	Abbreviation	Chemical	Abbreviation
2,3,7,8-TCDD	TCDD	2,4,4'-tri- bromodiphenyl ether	BDE 28	Acenaphthylene	AC
1,2,3,7,8-PeCDD	PeCDD	2,2',4,4'-tetra-bromodiphenyl ether	BDE 47	Acenaphthene	ACE
1,2,3,4,7,8-HxCDD	HxCDD1	2,2',4,4',5-penta-bromodiphenyl ether	BDE 99	Fluorene	FL
1,2,3,6,7,8-HxCDD	HxCDD2	2,2',4,4',6-penta-bromodiphenyl ether	BDE 100	Phenanthrene	PH
1,2,3,7,8,9-HxCDD	HxCDD3	2,2',4,4',5,5'-hexa-bromodiphenyl ether	BDE 153	Anthracene	AN
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	HpCDD	2,2',4,4',5,6'-hexa-bromodiphenyl ether	BDE 154	Fluoranthene	FLR
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	OCDD	2,2',3,4,4',5',6-hepta-bromodiphenyl ether	BDE 183	Pyrene	PY
2,3,7,8-TCDF	TCDF	Deca-bromodiphenyl ether	BDE 209	Benzaanthracene	BaA
1,2,3,7,8-PeCDF	PeCDF1	Diethyl phthalate	DEP	Chrysene	CH
2,3,4,7,8-PeCDF	PeCDF2	Di-2-ethylhexyl phthalate	DEHP	Benzo[b]fluoranthene	BbF
1,2,3,4,7,8-HxCDF	HxCDF1	Di-n-butyl phthalate	DBP	Benzo[k]fluoranthene	BkF
1,2,3,6,7,8-HxCDF	HxCDF2	Butylbenzyl phthalate	BBP	Benzo[a]pyrene	BaP
1,2,3,7,8,9-HxCDF	HxCDF3	Di-2-ethylhexyl adipate	DEHA	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP
2,3,4,6,7,8-HxCDF	HxCDF4			Dibenzo[a,h]anthracene	DA
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	HpCDF1			Benzo[g,h,i]perylene	BPE
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	HpCDF2				
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	OCDF				

Table 1-3. The numbers of monitoring area and concentration data used in the present work.

Chemicals	Air		Water		Soil		Sediment	
	Area	Data	Area	Data	Area	Data	Area	Data
TCDD	40	1706	51	748	70	639	37	269
PeCDD	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDD1	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDD2	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDD3	40	1706	51	748	70	639	37	269
HpCDD	40	1706	51	748	70	639	37	269
OCDD	40	1706	51	748	70	639	37	269
TCDF	40	1706	51	748	70	639	37	269
PeCDF1	40	1706	51	748	70	639	37	269
PeCDF2	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDF1	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDF2	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDF3	40	1706	51	748	70	639	37	269
HxCDF4	40	1706	51	748	70	639	37	269
HpCDF1	40	1706	51	748	70	639	37	269
HpCDF2	40	1706	51	748	70	639	37	269
OCDF	40	1706	51	748	70	639	37	269
BDE 28	9	100	21	118	11	86	12	74
BDE 47	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 99	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 100	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 153	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 154	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 183	14	281	35	173	31	143	29	134
BDE 209	9	100	21	118	11	86	12	74
DEP	26	816	49	679	41	260	27	253
DEHP	26	816	49	679	41	260	27	253
DBP	26	816	49	679	41	260	27	253

BBP	26	816	49	679	41	260	27	253
DEHA	26	816	49	679	41	260	27	253
AC	4	51	4	41	4	24	4	41
ACE	4	51	4	41	4	24	4	41
FL	4	51	4	41	4	24	4	41
PH	4	51	4	41	4	24	4	41
AN	4	51	4	41	4	24	4	41
FLR	4	51	4	41	4	24	4	41
PY	4	51	4	41	4	24	4	41
BaA	4	51	4	41	4	24	4	41
CH	4	51	4	41	4	24	4	41
BbF	4	51	4	41	4	24	4	41
BkF	4	51	4	41	4	24	4	41
BaP	4	51	4	41	4	24	4	41
IP	4	51	4	41	4	24	4	41
DA	4	51	4	41	4	24	4	41
BPE	4	51	4	41	4	24	4	41

2장: 반휘발성유기화합물의 두 매체간 평형 여부 평가: 대기-수체, 대기-토양, 수체-토양, 수체-저토 그리고 토양-저토

PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 와 같이 환경 내 지속성(persistent)을 가진 반휘발성유기화합물(semi-volatile organic compounds)은 환경 매체간 이동 기작을 통해 주배출원인 대기뿐만 아니라 다른 환경 매체 어디에도 존재할 수 있다(Mackay et al., 2006; Scheringer et al., 2009). 특히 토양, 수체 그리고 저토 등의 환경 매체는 이러한 화학물질들의 저장고가 될 수 있다(Bruhn et al., 2003; Chakraborty et al., 2016; Cousins and Jones, 1998). 오랜 기간 축적이 이루어지는 토양과 저토에서 오염물질의 미량 변화는 대기와 수체와 같은 인접 매체 농도 변화에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 이러한 환경 매체는 제 2 오염원으로 작용할 수 있다(Jones and Voogt, 1999). 따라서 대상물질들에 대한 환경 규제의 실효성을 높이기 위해서는 대기를 포함 다른 매체로부터의 오염 경로와 환경 매체간 오염물질 교환에 대한 이해를 높여야 한다. 화학물질은 일반적으로 높은 휘발성(fugacity) 매체로부터 낮은 휘발성 매체로 확산이 일어나며 이러한 매체간의 휘발성의 차이 또는 상대 휘발성(fugacity ratio; FR)은 오염물질의

열역학적 평형 및 동태를 이해하는데 유용하다(Cole et al., 1999). 기존 연구들에서는 매체간 퓨가시티 비교를 통해 대기-수체쌍(Bruhn et al., 2003; Khairy et al., 2015; Lammel et al., 2015; Qiu et al., 2010), 대기-토양쌍(Bozlaker et al., 2008; Cabrerizo et al., 2011a; Cabrerizo et al., 2011b; Chakraborty et al., 2015; Cousins and Jones, 1998; Harner et al., 2001) 그리고 수체-저토쌍(Achman et al., 1996; Wang et al., 2011)별로 오염물질이 두 매체 사이에서 평형상태에 있는지, 평형이 아닐 경우 오염물질 플럭스의 확산 순방향에 대해 확인하였다.

한국은 1990년대 후반부터 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants; POPs)을 위주로 남한 전역에 대한 오염도 모니터링을 시행하여 왔지만(Kim and Yoon, 2014), 매체별 오염도의 시·공간적 특성 및 1차적 오염원 확인에 치중하고 있다. 다만, Yeo 등(2003)과 Choi와 Chun(2007)이 각각 안성 지역의 PCBs와 유기염소계 살충제에 대한 국내 대기-토양쌍의 퓨가시티 비교를 통해 토양 매체의 제 2 오염원으로써의 가능성을 평가한 바 있다. Kim 등(2009a)은 서울지역의 PAHs에 대해서 대기 가스상과 수체내 용존상, 수체내 부유물질과 용존상 등 상별 평형 평가를 통해 평형 여부에 미치는 영향 등을 평가하였다. 매체간 평형 평가에 대한 기존 연구들은 공통적으로 국지적인 공간 범위에서 특정 물질그룹 동족체(congener)의 물리화학적 특성에 따른 경향을

평가하는데 그쳤다. 오염물질들은 배출 및 물리화학적 특성과 오염지역의 환경 특성에 따라 매체간 평형 및 이동 특성이 다양하게 나타날 수 있다. 그러한 점에서 본 연구의 대상 물질인 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 의 여러 물질그룹에 대한 전국적 공간 범위에서의 종합적 평가는 우리나라 환경 중 대상물질의 특성에 따른 매체간의 평형 및 이동에 대한 이해도를 높일 수 있을 것이다. 또한 이러한 평가 결과들은 다매체동태모형의 최적화 및 모형 예측 특성 평가에도 사용될 수 있다.

제 2 장에서의 연구 목적은 전국적 공간 범위에서 비교적 장기간(최소 3년~최대 11년)에 대해서 1) 개별 물질별로 매체간 평형여부를 확인한다. 2) 물질그룹간 그리고 물질그룹내 물질들에 대한 종합적 평가를 통해 물리화학적 특성에 따른 매체간 평형 및 이동 경향을 평가한다.

2.1 연구재료 및 방법

2.1.1 퓨가시티와 상대 퓨가시티

환경 매체 i 에서의 물질의 농도(C_i , mol m^{-3})는 다음과 같은 관계식 2-1을 통해 퓨가시티(f_i , Pa)로 변환 할 수 있다.

$$f_i = \frac{c_i}{Z_i} \quad (2-1)$$

Z_i 는 플가시티 용량(fugacity capacity) ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$) 이다.

다음 관계식 (2-2)–(2-7)을 통해 공기, 에어로졸, 물, 부유물질, 저토입자 그리고 토양입자 상(phase)의 Z_i 를 각각 계산할 수 있다(Mackay, 2001):

$$Z_{air} = \frac{1}{RT} \quad (2-2)$$

R 은 기체상수($8.314 \text{ Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)이고 T 는 절대온도(K) 이다.

$$Z_{aerosols} = Z_{air} f_{om_{aerosols}} K_{oa} \left(\frac{\rho_{aerosol}}{1000} \right) \quad (2-3)$$

K_{oa} 는 옥탄올-공기 분배 계수로 단위는 무차원이다. $f_{om_{aerosols}}$ 는 대기 에어로졸내 유기물질 함유량이고 $\rho_{aerosol}$ 은 에어로졸 입자의 밀도로 본 연구에서는 각각 0.5 그리고 2000 kg m^{-3} 로 정하였다(Bidleman and Harner, 2000).

$$Z_{water} = \frac{1}{H} \quad (2-4)$$

H 는 헨리상수($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$) 이다.

$$Z_{ss} = \frac{\rho_{ss} \times 0.41 K_{ow} \times f_{oc_{ss}}}{1000 \times H} \quad (2-5)$$

$$Z_{soil} = \frac{\rho_{soil} \times 0.41 K_{ow} \times f_{oc_{soil}}}{1000 \times H} \quad (2-6)$$

$$Z_{sediment} = \frac{\rho_{sediment} \times 0.41 K_{ow} \times f_{oc_{sediment}}}{1000 \times H} \quad (2-7)$$

ρ_{ss} , ρ_{soil} 그리고 $\rho_{sediment}$ 는 각각 수체내 부유물질, 토양입자 그리고 저토입자의 밀도(kg m^{-3})이다. K_{ow} 는 옥탄올-물 분배 계수로 단위는 무차원이다. $f_{oc_{ss}}$, $f_{oc_{soil}}$ 그리고 $f_{oc_{sediment}}$ 는 각각 수체내 부유물질, 토양 그리고 저토내 유기탄소함유량으로 단위는 무차원이다. 상수 0.41은 L kg^{-1} 단위를 가지고 있다(Karickhoff, 1981). 수식에 사용되는 H , K_{ow} 그리고 K_{oa} 값 모두 온도에 따른 영향이 고려되어야 하지만 개별 농도 데이터에 대한 측정 시기의 온도가 불확실하기 때문에 모두 25°C 기준의 값들을 사용하였다. 또한 사용된 매체별 농도 값들은 총 농도값이기 때문에 Z_i 의 계산에 있어서도 대기, 수체, 저토 그리고 토양 매체에 대한 bulk Z_i 값으로 산정함으로써 일관성을 유지하였다. Bulk Z_i 값은 수식 (2-8)-(2-11)을 통해 매체내 가스상, 액상 그리고 입자상의 각각 Z_i 값에 대한 부피가중평균으로 계산할 수 있다(Cole et al., 1999; Mackay, 2001; Maddalena et al., 1995; Toose and Makay, 2004; Wania et al., 2006). 이때 매체내 상들간에는 평형상태에 있다고 가정하였다.

$$BZ_{Air} = (1 - \phi_{aerosols})Z_{air} + \phi_{aerosols}Z_{aerosols} \quad (2-8)$$

$$BZ_{Water} = (1 - \phi_{ss})Z_{water} + \phi_{ss}Z_{ss} \quad (2-9)$$

$$BZ_{Sediment} = (1 - \phi_{wsedi})Z_{sediment} + \phi_{wsedi}Z_{water} \quad (2-10)$$

$$BZ_{Soil} = (1 - \phi_{air} - \phi_{ws})Z_{soil} + \phi_{air}Z_{air} + \phi_{ws}Z_{water} \quad (2-11)$$

$\phi_{aerosols}$, ϕ_{ss} , ϕ_{wsedi} , ϕ_{as} 그리고 ϕ_{ws} 은 각각 대기내 에어로졸의 부피율, 부유물질의 부피율, 저토내 물 부피율, 토양내 공기 부피율 그리고 토양내 물 부피율이다. 본 연구에서는 ϕ_{wsedi} 은 0.4, ϕ_{as} 은 0.24 그리고 ϕ_{ws} 은 0.16로 정하였다(MOE, 2006). 에어로졸의 밀도는 2000 kg m^{-3} , 농도는 $50 \mu\text{g m}^{-3}$ 으로 정하면 $\phi_{aerosols}$ 은 $2.5\text{E-}11$ 이다(Bidleman and Harner, 2000; Mackay, 2001). 부유물질의 밀도는 2650 kg m^{-3} , 농도는 17.7 g m^{-3} 으로 정하면 ϕ_{ss} 은 $6.68\text{E-}06$ 이다(Mackay, 2001; Korea water information system, <http://water.nier.go.kr/index.j>).

총 225개 세트(45종 물질 X 5개 매체쌍) 각각 매체간 평형의 가능성을 확인하기 위해 수식 (2-1)-(2-11)의 조합을 통해 FRs를 계산하였다. 결과적으로 5개 매체쌍 각각의 FRs은 두 매체에 대한 농도의 비와 물리화학

적 특성 그리고 환경 매개변수의 수식으로 나타낼 수 있다(수식 (2-12)-(2-16)):

$$\frac{f_{Water}}{f_{Air}} = \frac{C_{water}}{C_{air}} \times \frac{BZ_{Air}}{BZ_{Water}} \quad (2-12)$$

$$\frac{f_{Soil}}{f_{Air}} = \frac{C_{soil}}{C_{air}} \times \frac{BZ_{Air}}{BZ_{Soil}} \quad (2-13)$$

$$\frac{f_{Sediment}}{f_{Soil}} = \frac{C_{sediment}}{C_{soil}} \times \frac{BZ_{Soil}}{BZ_{Sediment}} \quad (2-14)$$

$$\frac{f_{Water}}{f_{Soil}} = \frac{C_{water}}{C_{soil}} \times \frac{BZ_{Soil}}{BZ_{Water}} \quad (2-15)$$

$$\frac{f_{Sediment}}{f_{Water}} = \frac{C_{sediment}}{C_{water}} \times \frac{BZ_{Water}}{BZ_{Sediment}} \quad (2-16)$$

FR의 신뢰구간은 Oracle Crystal Ball(11.1.2.2) (Gentry et al., 2008)을 이용하여 라틴 하이퍼 큐브 샘플링 기법(Iman et al., 1981)을 적용한 10,000번의 Monte-Carlo 계산을 통해 추정하였다. 대푯값으로는 기하평균을 사용하였다. FR을 계산하는데 사용되는 환경 매개변수들의 대푯값 및 확률분포는 Table 2-1에 나타내었다.

Table 2-1. Statistical properties of environmental parameters for Monte-Carlo calculation of the fugacity ratio.

Input parameter	Distribution	Characteristics of distribution	No of data	Ref.
T(K)	Triangular	Min.=2.60E+2, Max.=3.04E+2 likeliest=2.85E+2	-	Korea Meteorological Administration
ρ_{soil} (kg·m⁻³)	Lognormal	Mean=2.65E+3, std.dev,*=1.30E+0	-	Brady and Weil (2008) Std.dev. is assumed
ρ_{sediment} ** (kg·m⁻³)	Lognormal	Mean=2.65E+3, std.dev.=1.30E+0	-	
ρ_{ss} ** (kg·m⁻³)	Lognormal	Mean=2.65E+3, std.dev.=1.30E+0	-	
ρ_{aerosols} (kg·m⁻³)	Constant	2.00E+3	-	Bidleman and Harner (2000)
fom_{aerosols}	Constant	5.00E-01	-	
foc_{soil}	Lognormal	Mean=3.73E-2, std.dev.=3.15E-2	526	MOE (2014, 2015b)
foc_{sediment}	Lognormal	Mean=1.39E-2, std.dev.=1.64E-2	154	
foc_{ss}	Constant	1.00E-01	-	MOE (2008)

*std.dev. denotes standard deviation

** assumed to be identical to the soil density based on the observation that the primary origin of sediment particles was soil in the study areas.

2.1.2 매체쌍별 상대농도 계산 및 확률분포 확인

FRs의 계산을 위해 4개 매체(대기, 수체, 저토 그리고 토양)의 농도 데이터(Table 1-3)로부터, 5개 매체쌍($C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$, $C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$, 그리고 $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$)의 상대농도를 계산하였다(Lee et al., 2012; Song et al., 2014). 상대농도 $CR_{x/y}$ ($=C_x/C_y$)은 동일한 지역 및 기간에 측정된 매체 x와 y의 두 관측 농도를 사용하여 계산하였다. 이때 상대농도의 단위는 무차원이 되도록 농도 단위를 변환하였다. 한 지역 내 여러 지점에서 모니터링한 지역들에 대해서는 동일 기간에 대해 기하평균하여 상대농도를 계산하였다. 미검출 데이터에 대해서는 검출 한계의 절반 값을 적용하였다(Shaarawi and Esterby, 1992; Singh and Nocerino, 2002).

본 연구를 위해 총 74641개의 다매체 농도 데이터로부터 총 16676개의 상대농도 데이터를 산출하였으며, 대상 물질에 따라 모니터링 지역, 매체, 그리고 데이터의 수는 다양하다(부록 Table A2). 개별 물질들에 대한 매체쌍별 대푯값은 물질별, 매체쌍별로 가용한 전 지역 및 전 기간 상대농도 데이터를 풀링하여 Anderson Darling Test (Stephens, 1974)로 확인된 상대농도의 분포 및 관련 통계치를 통해 확인하였다.

2.2 연구결과 및 고찰

2.2.1 물질그룹별, 매체쌍별 상대농도 수준 특성

화학물질별 5개 매체쌍 각각에 대해 가장 적합한 상대농도의 확률분포는 Anderson Darling Test 결과 5%의 유의 수준에서 거의 대부분 로그 정규분포에 의해 가장 설명이 잘 되는 것으로 나타났다(물질별, 매체쌍별 각각의 결과는 부록 Table A3 참조). 확인된 대푯값들을 이용하여 5개 매체쌍에 대한 4개 물질그룹별 상대농도의 수준을 Fig. 2-1에 나타내었다. 가장 낮은 것은 토양-수체쌍에서의 BkF ($1.00\text{E}-05$), 가장 높은 것은 대기-토양쌍에서의 BDE 153 ($1.06\text{E}+10$)으로 전체적으로 15 order 규모의 넓은 범위를 가지고 물질별로 매체쌍별로 다양한 수준을 나타내고 있다.

$C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$: $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$ 의 범위는 3 order 규모로, 농도비가 가장 낮은 것은 DEHP ($6.64\text{E}+06$), 가장 높은 것은 BDE 153 ($1.06\text{E}+10$)이었다. 물질그룹간 평균값으로 비교할 때 상대농도의 수준은 PBDEs > PCDD/Fs > PAHs > phthalates 순이며, 물질그룹간 차이는 PBDEs-PAHs, PBDEs-phthalates, 그리고 PCDDFs-phthalates의 경우만 통계적으로 유의하였다($p < 0.05$). 각 물질그룹별로 최댓값 대비 최솟값에 대한 범위는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 441.8, 595.5, 6.2 그리고 70.3배 이었다.

$C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$: $C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$ 의 범위는 3 order 규모로, 농도비가 가장 낮은 것은 HxCDD2 ($4.79\text{E}+02$), 가장 높은 것은 BDE 153 ($4.97\text{E}+05$)이었다. 물질그룹간 평균값으로 비교할 때 상대농도의 수준은 PBDEs > phthalates > PCDD/Fs > PAHs 순이며, 물질그룹간 차이는 phthalates-PBDEs 그리고 phthalates-PCDD/Fs를 제외하고는 나머지 경우는 통계적으로 유의하였다($p < 0.05$). 각 물질그룹별로 최댓값 대비 최솟값에 대한 범위는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 163.9, 21.6, 16.9 그리고 18.6배 이었다.

$C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$: $C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$ 의 범위는 2 order 규모로, 농도비가 가장 낮은 것은 CH ($6.75\text{E}-01$), 가장 높은 것은 BDE 183 ($8.64\text{E}+01$)이었다. 물질그룹간 평균값으로 비교할 때 상대농도의 수준은 PBDEs > phthalates > PCDD/Fs > PAHs 순이며, 물질그룹간 차이는 PCDD/Fs-PAHs와 PCDD/Fs-phthalates를 제외하고는 나머지 경우는 통계적으로 유의하였다($p < 0.05$). 각 물질그룹별로 최댓값 대비 최솟값에 대한 범위는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 1.7, 8.6, 29.1 그리고 5.9배 이었다.

$C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$: $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$ 의 범위는 2 order 규모로, 농도비가 가장 낮은 것은 BkF ($1.00\text{E}-05$), 가장 높은 것은 DEP ($1.37\text{E}-02$)이었다. 물질그룹간 평균값으로 비교할 때 상대농도의 수준은 phthalates > PBDEs > PAHs >

PCDD/Fs 순이며, 물질그룹간 차이는 PCDD/Fs-PAHs를 제외하고는 나머지 경우 모두 통계적으로 유의하였다($p < 0.05$). 각 물질그룹별로 최댓값 대비 최솟값에 대한 범위는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 3, 10, 3.4 그리고 160배 이었다.

$C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$: $C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$ 의 범위는 4 order 규모로, 농도비가 가장 낮은 것은 BBP ($2.58\text{E}+02$), 가장 높은 것은 BDE 154 ($8.46\text{E}+06$)이었다. 물질그룹간 평균값으로 비교할 때 상대농도의 수준은 PBDEs > PAHs > PCDD/Fs > phthalates 순이며, 물질그룹간 차이는 PCDD/Fs-PAHs를 제외하고는 나머지 경우 모두 통계적으로 유의하였다($p < 0.05$). 각 물질그룹별로 최댓값 대비 최솟값에 대한 범위는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 각각 2.7, 99.6, 160.5 그리고 51.2배 이었다.

대기-수체, 대기-토양 그리고 토양-수체쌍 관계에서 PBDEs, PCDD/Fs, PAHs는 물질그룹간 상대농도 수준의 높고 낮음 수준이 일관성 있게 나타났으나 phthalates는 대기-수체쌍에서는 높으나 대기-토양쌍에서는 가장 낮아 일정하지 않았다. Phthalates는 토양-수체쌍에서도 상대농도 수준이 높은데 이는 phthalates의 K_{ow} 와 공기-물 분배 계수(K_{aw}) 모두 평균적인 수준이 다른 물질그룹에 비해 작기 때문에 물리화학적 특성에 따라 상대적으로 수체로의 이동이 더 많을 수 있기 때문이다. 또한 phthalates의 수체로의 직접 유입도 하나의 원인으로 고려될 수

있다(Kim et al., 2014; Lee et al., 2008; Lee et al., 2005).

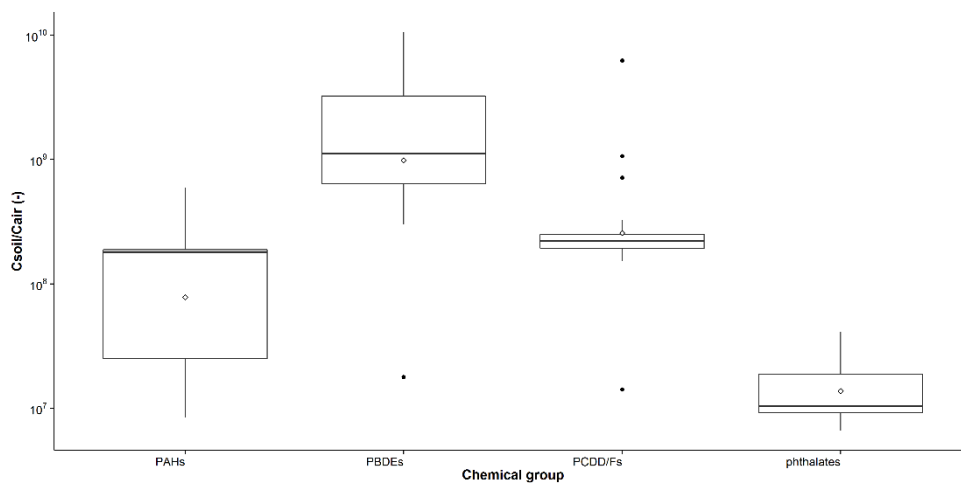
5 개 매체쌍에 대해서 PCDD/Fs 의 상대농도 수준은 다른 물질그룹과 비교해서 전반적으로 높거나 낮지 않았으며, 대기-수체, 대기-토양쌍에서는 넓은 분포를 나타내었다. PBDEs 는 토양-수체쌍을 제외하고 상대농도의 수준이 가장 높았으며, PAHs 의 상대농도 수준은 수체-저토쌍을 제외하고는 대체로 낮았다. phthalates 는 대기-토양, 수체-저토쌍에서는 낮았으나 나머지 매체쌍에서는 높았다.

전체 물질들에 대한 매체쌍별 상대농도 변동계수(표준편차/평균)는 대기-수체, 대기-토양, 토양-저토, 토양-수체 그리고 수체-저토쌍 각각 2.33, 2.48, 2.00, 2.40 그리고 4.09로 수체-저토쌍에서 물질에 따른 변화가 다른 매체쌍에 비해 현저하게 컸다. 이는 침전(deposition), 재부유(resuspension), 수착(sorption) 및 탈착(desorption) 기작과 같은 저토에서의 반응 속도들은 시간과 공간에 따라 매우 민감하며(Lick, 2008), 물질의 물리화학적 특성에 따른 농도의 변화 민감도가 저토에서 가장 크게 평가된 모형 평가 결과와도(제 4장 4.2.1 참조) 일관성을 갖는다.

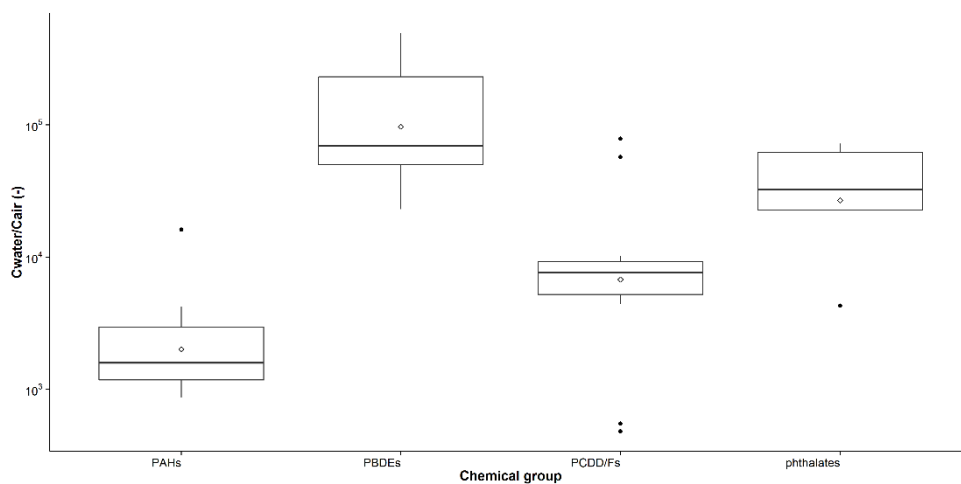
Table 2-2에 물질그룹별 상대농도의 수준과 물리화학적 특성(분자량, 증기압, 물용해도, 옥탄올-물 분배 계수, 공기-물 분배 계수, 그리고 옥탄올-공기 분배 계수)과의 상관계수를 정리하였다. 대상물질들 전체에 대해서는 대기-수체, 대기-토양 그리고 토양-저토쌍에서 분자량과 상대

농도의 수준과의 상관계수가 0.6 이상인 것을 제외하고는 뚜렷한 상관성을 보이지 않는다. 반면, 개별 물질그룹별로는 매체쌍별 상대농도의 수준과 물리화학적 특성과의 관계가 다양하게 나타났으며 비교적 상관관계가 높은 것으로 확인되었다. 주목할 점은 phthalates와 PAHs의 상대농도 수준과 물리화학적 특성과의 상관관계가 PCDD/Fs와 PBDEs의 경우에 비해 높게 나타난 것이다. Phthalates는 5개 매체쌍 모두에서, PAHs는 대기-수체와 토양-저토쌍을 제외한 3개 매체쌍에서 상관계수가 0.7 이상으로 높은 상관성을 보였다. 반면 PBDEs는 토양-수체쌍에서만 높은 상관관계를 보였다. PCDD/Fs는 상대적으로 다른 물질그룹과 달리 상대농도의 수준과 대상 물질의 물리화학적 특성의 상관관계가 낮았다. 이는 점오염원에 대한 영향이 큰 PCDD/Fs, PBDEs는 배출원에 대한 영향이 강하기 때문에 물리화학적 특성에 따른 영향이 상쇄되는 것으로 추정되는 데 비해 이와 달리 상대적으로 점오염원의 영향이 덜한 phthalates와 PAHs는 물리화학적 특성에 따른 영향이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 보인다 (Cousins et al., 2003).

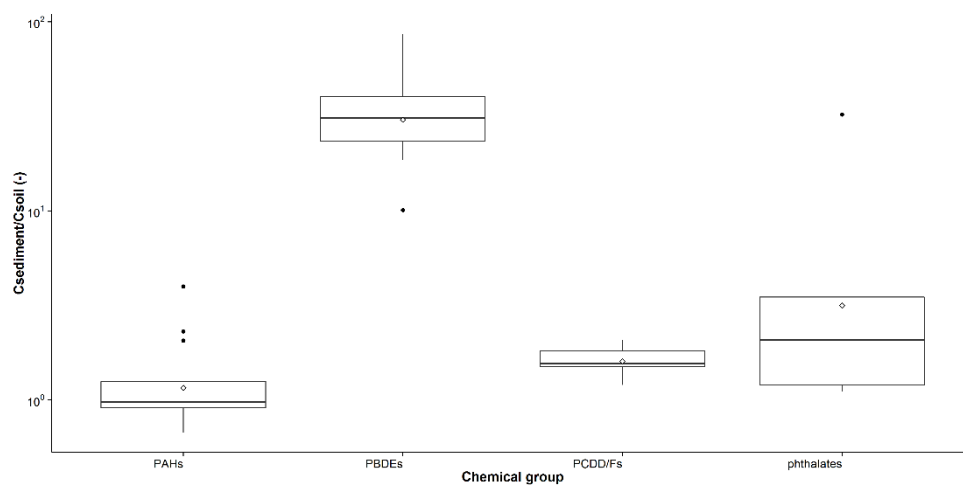
(a)



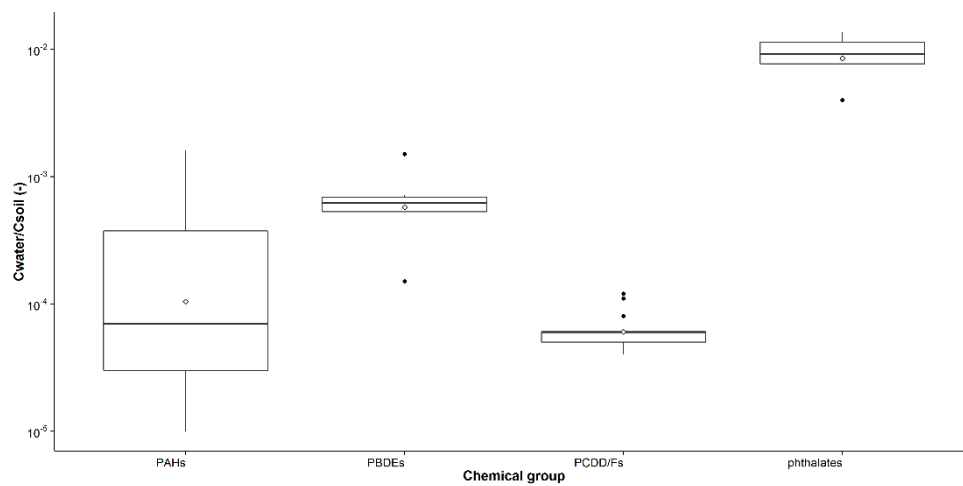
(b)



(c)



(d)



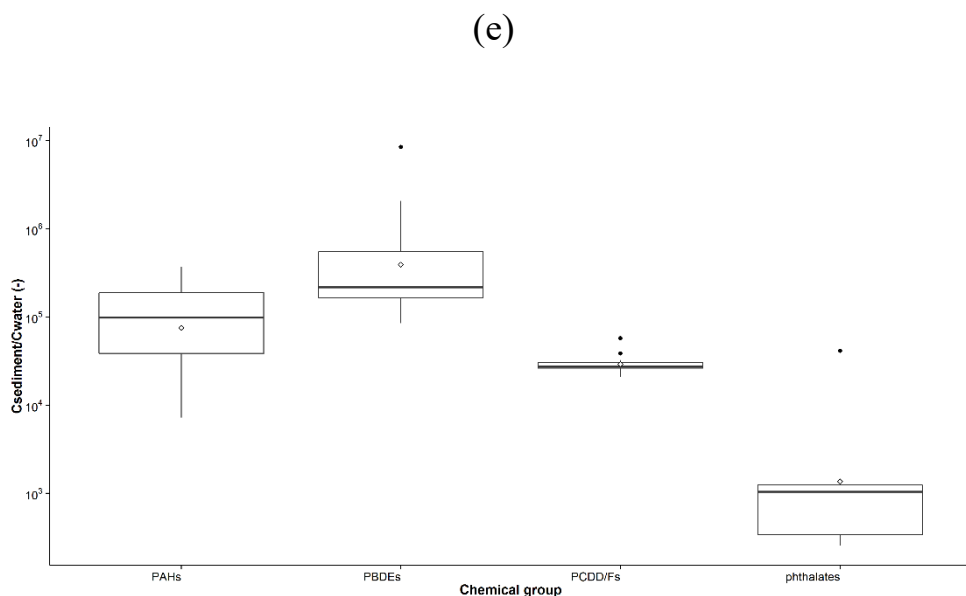


Fig. 2-1. The level of the concentration ratio (CR): (a) $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$, (b) $C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$, (c) $C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$, (d) $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$, (e) $C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$. The boxes represent the 25th and 75th percentiles, the solid line is the median, and the diamond symbol is the average. Whiskers outside the box denote the maximum and minimum value excluding outliers. The solid circles denote outliers which are more than $75^{\text{th}} + 1.5 \times \text{IQR}$ or less than $25^{\text{th}} - 1.5 \times \text{IQR}$.

Table 2-2. Pearson correlation coefficient of CRs and chemical properties of log scale.

		MW	VP	WS	K _{ow}	K _{aw}	K _{oa}
Cwater /Cair	Total	0.64 (0.000)	-0.19 (0.201)	-0.13 (0.403)	0.15 (0.342)	-0.06 (0.700)	0.15 (0.312)
	PAHs	-0.48 (0.072)	0.41 (0.134)	0.21 (0.444)	-0.43 (0.107)	0.51 (0.051)	-0.50 (0.058)
	PBDEs	0.57 (0.138)	-0.47 (0.239)	-0.53 (0.180)	0.50 (0.204)	-0.25 (0.555)	0.41 (0.311)
	PCDD/Fs	0.45 (0.067)	-0.60 (0.011)	-0.49 (0.044)	0.31 (0.231)	-0.35 (0.163)	0.44 (0.077)
	phthalates	-0.85 (0.070)	0.86 (0.060)	0.95 (0.015)	-0.88 (0.051)	-0.92 (0.026)	-0.71 (0.181)
	Total	0.65 (0.000)	-0.68 (0.000)	-0.59 (0.000)	0.60 (0.000)	-0.24 (0.113)	0.63 (0.000)
	PAHs	0.91 (0.000)	-0.93 (0.000)	-0.82 (0.000)	0.93 (0.000)	-0.83 (0.000)	0.91 (0.000)
	PBDEs	0.64 (0.089)	-0.52 (0.188)	-0.54 (0.170)	0.54 (0.163)	-0.34 (0.416)	0.48 (0.231)
	PCDD/Fs	0.46 (0.060)	-0.66 (0.004)	-0.45 (0.069)	0.35 (0.173)	-0.51 (0.035)	0.57 (0.016)
	phthalates	-0.98 (0.004)	0.96 (0.008)	0.94 (0.019)	-0.94 (0.018)	-0.67 (0.215)	-0.89 (0.043)
Csediment /Csoil	Total	0.65 (0.000)	-0.14 (0.361)	-0.12 (0.448)	0.20 (0.188)	0.04 (0.801)	0.14 (0.342)
	PAHs	-0.41 (0.131)	0.37 (0.170)	0.33 (0.227)	-0.42 (0.120)	0.33 (0.230)	-0.38 (0.157)
	PBDEs	-0.09 (0.838)	0.20 (0.637)	0.14 (0.748)	-0.18 (0.669)	0.26 (0.541)	-0.23 (0.591)
	PCDD/Fs	0.17 (0.518)	-0.24 (0.354)	-0.10 (0.712)	-0.03 (0.916)	-0.28 (0.268)	0.17 (0.506)
	phthalates	0.37 (0.535)	-0.50 (0.390)	-0.66 (0.225)	0.56 (0.324)	0.85 (0.069)	0.35 (0.569)
	Total	-0.02 (0.919)	0.51 (0.000)	0.54 (0.000)	-0.51 (0.000)	0.10 (0.497)	-0.49 (0.001)
	PAHs	-0.93 (0.000)	0.91 (0.000)	0.73 (0.002)	-0.91 (0.000)	0.90 (0.000)	-0.95 (0.000)
	PBDEs	-0.89 (0.003)	0.91 (0.002)	0.79 (0.018)	-0.89 (0.003)	0.85 (0.008)	-0.92 (0.001)
	PCDD/Fs	0.68 (0.002)	-0.64 (0.006)	-0.66 (0.004)	0.53 (0.030)	-0.16 (0.540)	0.45 (0.067)
	phthalates	-0.88 (0.047)	0.90 (0.035)	0.97 (0.006)	-0.92 (0.028)	-0.90 (0.035)	-0.77 (0.130)
Csediment /Cwater	Total	0.35 (0.018)	-0.38 (0.009)	-0.38 (0.011)	0.38 (0.009)	-0.06 (0.683)	0.36 (0.016)
	PAHs	0.86 (0.000)	-0.83 (0.000)	-0.83 (0.000)	0.87 (0.000)	-0.64 (0.010)	0.77 (0.001)
	PBDEs	0.40 (0.324)	-0.36 (0.379)	-0.61 (0.111)	0.41 (0.309)	0.10 (0.815)	0.20 (0.642)
	PCDD/Fs	0.42 (0.091)	-0.59 (0.013)	-0.34 (0.176)	0.25 (0.337)	-0.54 (0.024)	0.53 (0.030)
	phthalates	0.34 (0.576)	-0.45 (0.442)	-0.62 (0.265)	0.52 (0.368)	0.83 (0.083)	0.30 (0.620)

Note: MW, VP, WS, K_{ow}, K_{aw} and K_{oa} denote the molecular weight (g/mol), the vapor pressure at 25 °C (Pa), the water solubility at 25 °C (mg/L), the octanol-water partition coefficient at 25 °C, the air-water partition coefficient at 25 °C, and the octanol-air partition coefficient at 25 °C, respectively. The number in the parenthesis is the *p*-value.

2.2.2 매체간 평형

시·공간적으로 기상 및 환경 인자들의 변이, 국지적 오염원의 유무, 배출량의 변화 그리고 배출량 변화에 따른 매체별 농도의 증감 속도의 차이 등에 따라 매체간의 열역학적 상태는 계속적으로 변하기 때문에 전국 및 일정 기간 동안의 매체간 평형여부를 단정적으로 평가하기는 어렵다. Fig. 2-2에서도, 물질별 매체상별 FRs의 변이는 물질별로 다양하며 최대 7 order의 범위를 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 평형 여부에 대해 FR의 분포가 95%의 신뢰구간에서 1을 포함하지 않으면 평형에 있지 않을 가능성이 큰 것으로, 그 외에는 특정 시간 및 공간에서는 평형에 있을 가능성이 있는 것으로 각각 평가하였다. 그 결과 Table 2-3에 정리한 것처럼, 물질별 매체상별 FRs의 분포 총 225개 중 상당 비율(84.4%)이 항상 평형상태에 있는 것은 아니지만 특정 시간 및 공간에서는 매체간에 평형상태에 있을 가능성이 있는 것으로 확인되었다. 이러한 결과들은 비록 물질그룹에 따라 세부적으로는 다양하지만, 평균적으로 볼 때 대기-수체쌍(64.4%)과 대기-토양쌍(75.6%)이 나머지 다른 매체쌍들에 비해 평형에 있을 가능성이 있는 물질들의 비율이 다소 더 적은 것으로 나타났다. 이는 평가 대상물질들이 주로 대기를 통해 환경으로 유입되기 때문에 배출량의 현저한 변화가 있을 경우 대기와 매칭되는 대기-수체쌍과 대기-토양쌍이

더 큰 영향을 받기 때문으로 보인다.

Table 2-3. Number of medium pairs regarding likelihood of equilibrium determined from the 95% confidence interval of fugacity ratio.

		PCDD/Fs	PBDEs	phthalates	PAHs	Total
Equilibrium likely	$f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$	9 (52.9%)	8 (100%)	4 (80%)	8 (53.3%)	29 (64.4%)
	$f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$	14 (82.4%)	7 (87.5%)	2 (40%)	11 (73.3%)	34 (75.6%)
	$f_{\text{sediment}}/f_{\text{soil}}$	17 (100%)	8 (100%)	5 (100%)	15 (100%)	45 (100%)
	$f_{\text{water}}/f_{\text{soil}}$	17 (100%)	8 (100%)	3 (60%)	15 (100%)	43 (95.6%)
	$f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$	17 (100%)	8 (100%)	3 (60%)	11 (73.3%)	39 (86.7%)
	Total	74 (87.1%)	39 (97.5%)	17 (68%)	60 (80%)	190 (84.4%)
Equilibrium unlikely	$f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$	8 (47.1%)	0 (0%)	1 (20%)	7 (46.7%)	16 (35.6%)
	$f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$	3 (17.6%)	1 (12.5%)	3 (60%)	4 (26.7%)	11 (24.4%)
	$f_{\text{sediment}}/f_{\text{soil}}$	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
	$f_{\text{water}}/f_{\text{soil}}$	0 (0%)	0 (0%)	2 (40%)	0 (0%)	2 (4.4%)
	$f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$	0 (0%)	0 (0%)	2 (40%)	4 (26.7%)	6 (13.3%)
	Total	11 (12.9%)	1 (2.5%)	8 (32%)	15 (20%)	35 (15.6%)

매체쌍 각 매체의 퓨가시티 비교를 통해 직접적인 오염물질의 교환이 발생하는 대기-수체, 대기-토양 그리고 수체-저토 매체쌍들에 대해서는 평형이 아니라면 퓨가시티 차이에 의한 오염물질의 확산에 의한 순 이동 방향은 어디인지 추정할 수 있다. 대기와 지표 매체(수체 및 토양)간의 가스상의 오염물질 교환은 반휘발성유기화합물의 환경 동태와 지표 매체내 농도 수준에 영향을 미치는 중요한 기작이다. 주로 대기로의 배출량이 높을 때는 대기로부터 침적에 의해 지표 매체로 유입되어 축적되며, 배출량이 감소되면 축적된 오염물질은 휘발에 의해 대기로 재 유입될 수 있다. 개별 물질들의 FRs의 기하평균값이 전국 및 평가 기간내 매체간 상태를 대표한다고 한다면, 대기-수체쌍에서는 TCDD, HxCDD2, HxCDD3, BDE 28, BDE 47, AC, ACE 그리고 FL이, 대기-토양쌍에서는 TCDD, HxCDD2, HxCDD3, DEP, AC, ACE, FL, PH, AN, FLR 그리고 PY 모두 FRs의 기하평균값이 1이상($f_{\text{water}} > f_{\text{air}}$, $f_{\text{soil}} > f_{\text{air}}$)으로 확인되었다. 이러한 물질들은 우리나라 환경에서는 지표로부터 대기로의 재휘발 가능성이 다른 물질들에 비해 크다고 볼 수 있으며, 상대적으로 장거리 이동 가능성도 높다고 할 수 있다(Dalla Valle et al., 2005). 또한 향후 대기로부터의 오염 유입이 급감하는 경우에는 이러한 물질들에 대해서는 오염 수체와 토양이 대기 오염원으로 작용할 수 있을 것이다(Harner et al., 2001; Hippelein and Mclachlan, 1998; Dalla Valle et

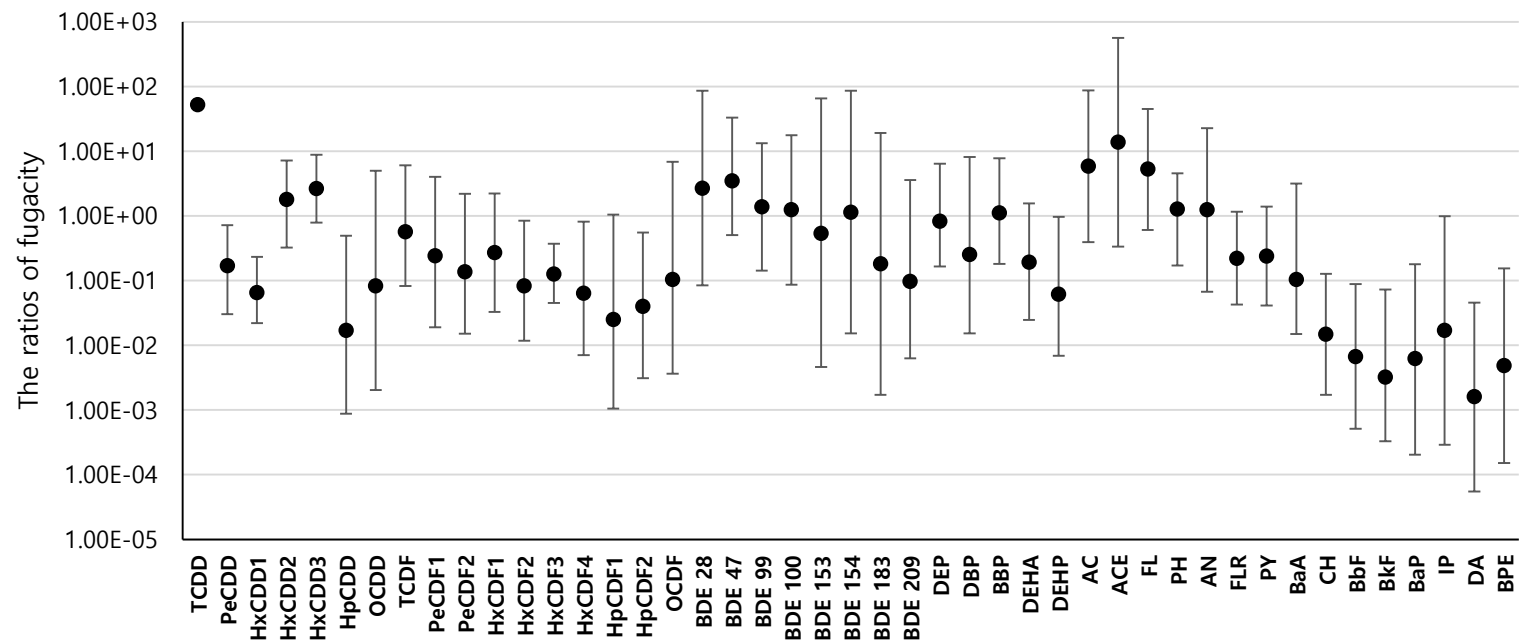
al., 2005).

대기와 지표 매체간에는 각 물질그룹별로 분자량 또는 K_{ow} 가 증가할수록 FRs는 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig 2-3 (a), (b), (c), (d)). 이는 대기-수체쌍의 경우 소수성 물질이 친수성 물질들보다는 더 효과적으로 수체 내 입자 유기물에 수착되어 하류로 유출되거나 저토로 침전될 수 있기 때문이다(Bruhn et al., 2003; Dachs et al., 1999). 대기-토양쌍에서는 K_{ow} 가 증가할수록 토양 매체에 대한 흡착능도 함께 증가하기 때문에 결과적으로 토양 흡착능을 감소시킨다. 이러한 결과는 가벼운 분자량을 가진 PAHs에 대해서는 토양이 오염원으로(Bozlaker et al., 2008; Cabrerizo et al., 2011a; Cousins and Jones, 1998) 무거운 분자량을 가진 PAHs와 PCDDs에 대해서는 sink (Cousins and Jones, 1998)로 작용한다는 기존의 연구들과 일치한다.

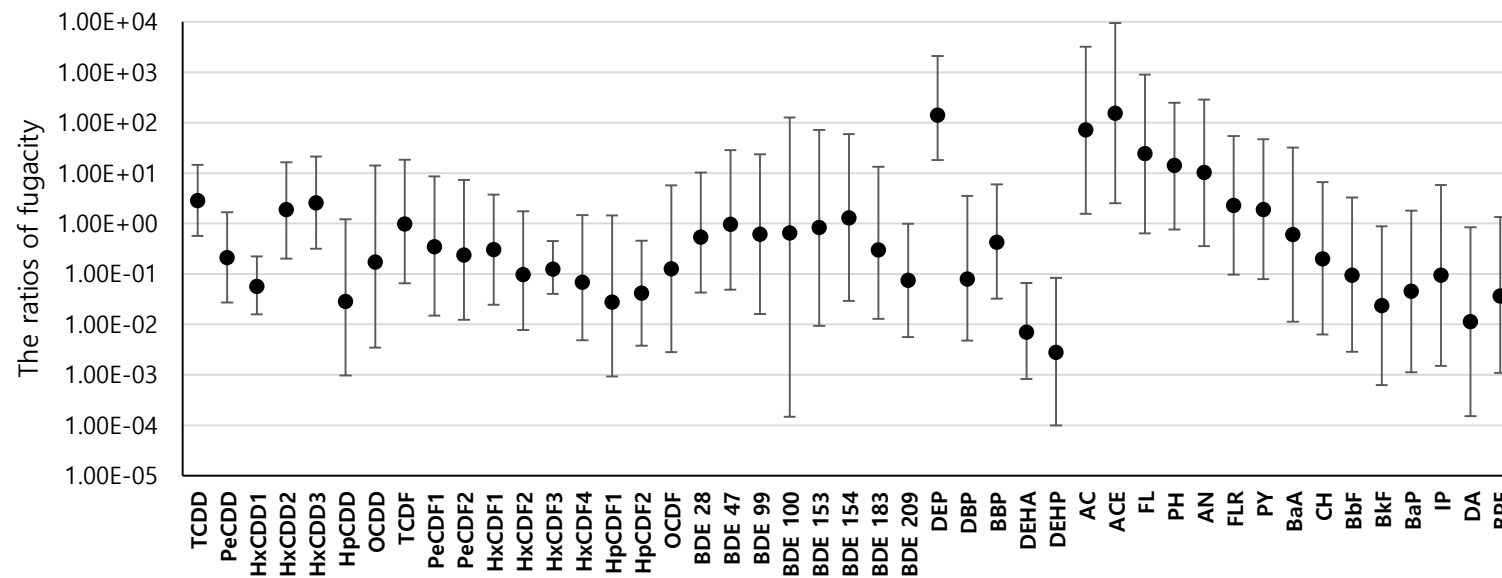
수체-저토쌍에서는, FRs ($f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$)의 기하평균이 1보다 크면 저토에서 수체로 탈착이, 1보다 작으면 수체에서 저토로 수착이 발생 가능성이 높을 것이라 추정할 수 있다. 본 연구에서는 DEHA와 DEHP를 제외한 모든 물질들의 FRs의 기하평균 값들은 1보다 컸다. 이는 평가 대상물질들에 대한 국내 환경에서의 저토 오염의 주된 경로가 일반적인 대기로부터 수체를 통한 것이 아니라 토양의 유출(runoff)를 통한 것 때문이라고 추

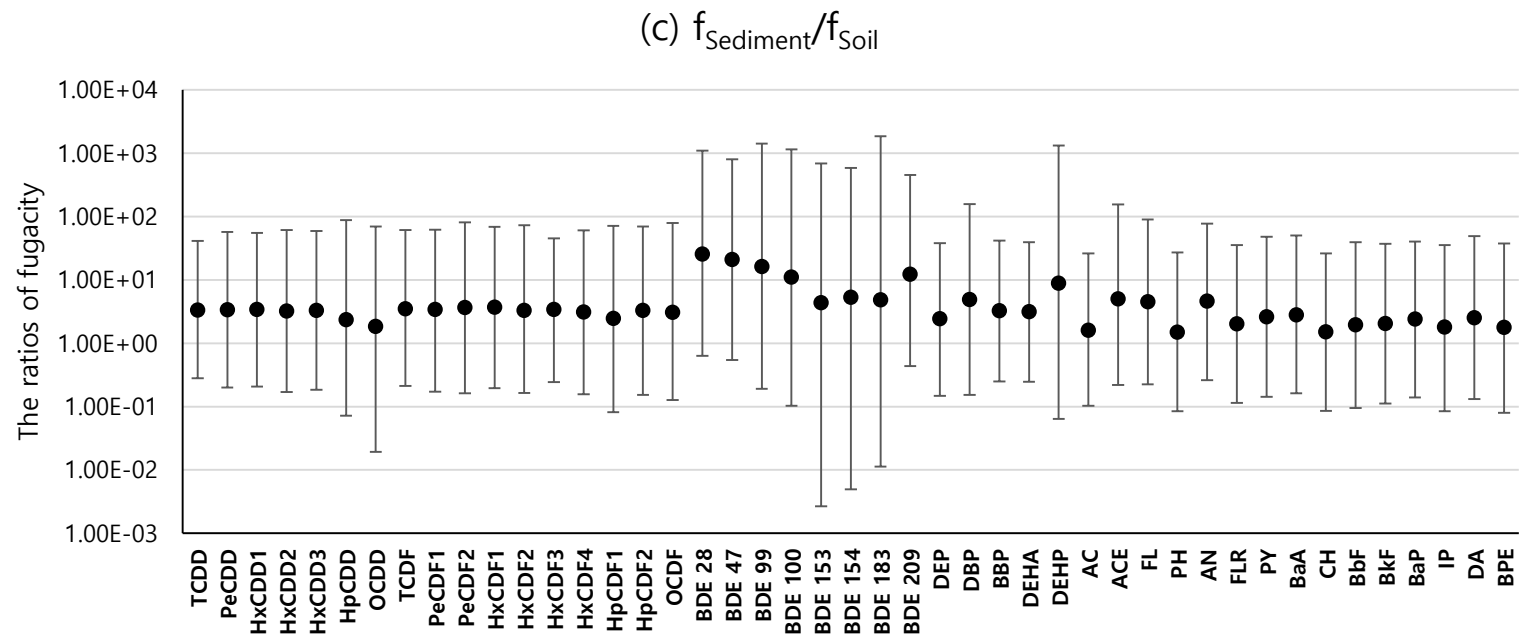
정할 수 있다(Kim et al., 2009b). 수체-저토쌍에 대한 물질별 FR의 기하 평균값들은 PBDEs를 제외하고 분자량 또는 K_{ow} 가 증가함에 따라 감소 경향을 보였다(Fig 2-3 (e), (f)). 이러한 경향은 Wang 등(2011)의 PAHs 평가 결과와도 일치한다. 이는 K_{ow} 가 증가할수록 저토 매체에 대한 퓨가시티 용량도 함께 증가하기 때문에 결과적으로 저토 퓨가시티를 감소시키기 때문이다. 전체적으로도 상대적으로 가벼운 DEP와 PAHs가 다른 물질들에 비해서 수체-저토쌍 FRs의 기하평균값들이 큰 경향을 보이고 있다. 반면, 다른 물질그룹과 반대로 PBDEs는 분자량이 증가함에 따라 수체-저토쌍 FRs의 기하평균값들은 증가하는 경향을 보인다. 이는 PBDEs의 분자량이 다른 물질그룹에 비해 크고 일정 분자량(본 연구에서는 약 410 g/mol) 이상에서는 침전에 의한 플럭스가 재부유나 저토로부터 수체로의 확산에 의한 플럭스 보다 더 크기 때문이라 추정된다. Meijer 등(2009, 2006)은 모형을 이용한 입자상의 침전 및 재부유와 용존상의 확산에 의한 플럭스 비교에서 가벼운 PCB 28은 저토로부터 수체로의 확산 플럭스가 침전에 의한 플럭스보다 더 크고, 무거운 PCB 153은 그와 반대로 침전에 의한 플럭스가 저토로부터 수체로의 확산보다 더 크다고 하였다.

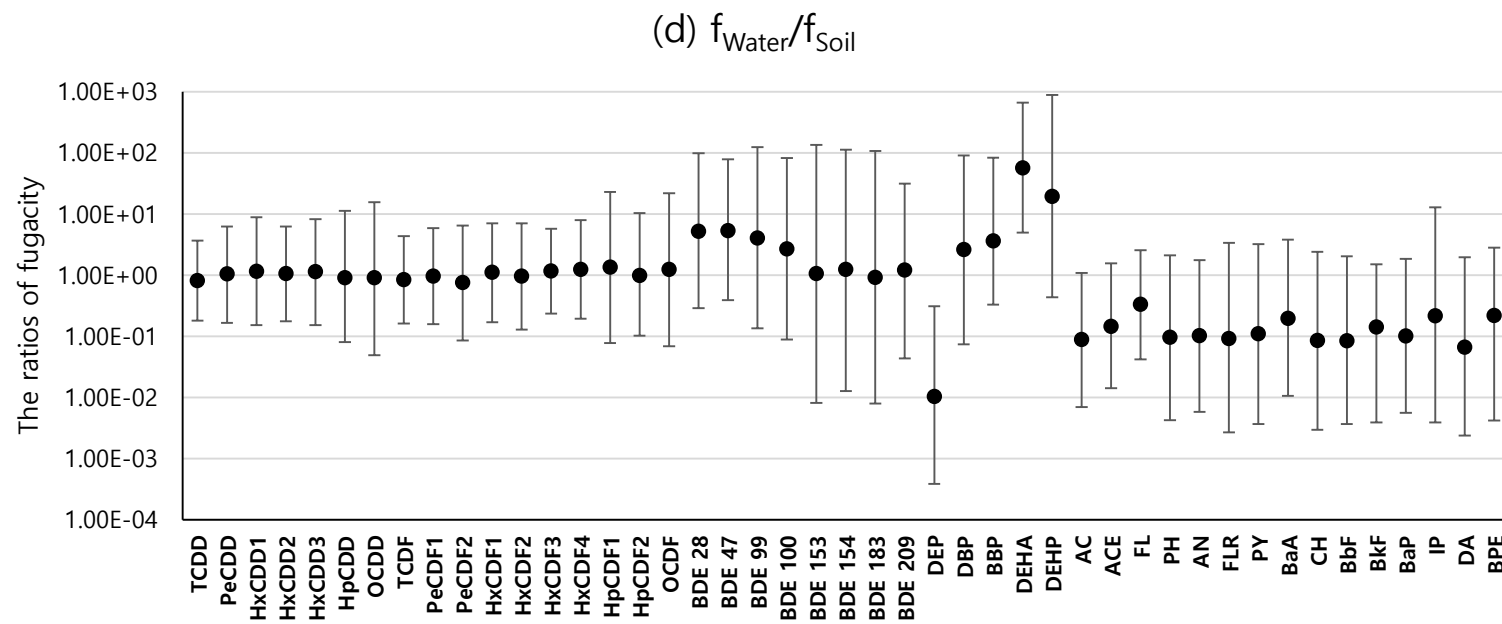
(a) $f_{\text{Water}}/f_{\text{Air}}$



(b) $f_{\text{Soil}}/f_{\text{Air}}$







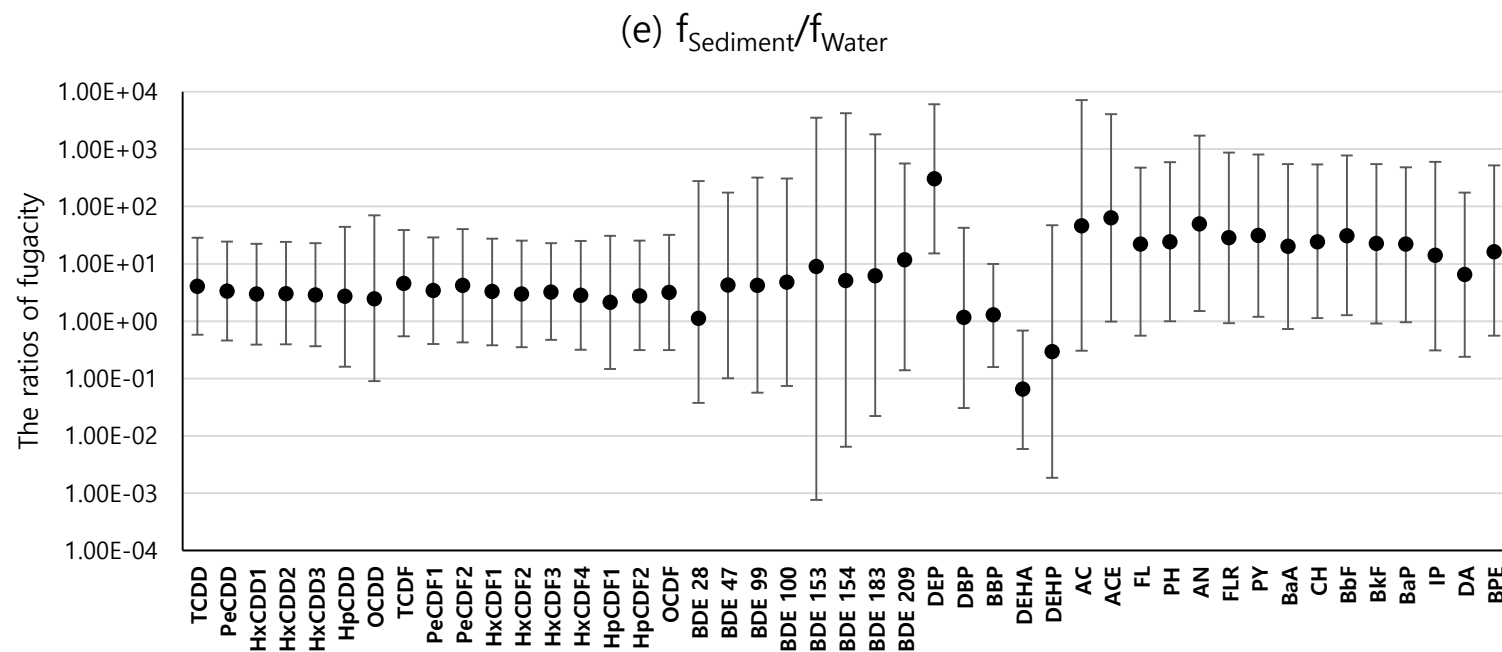
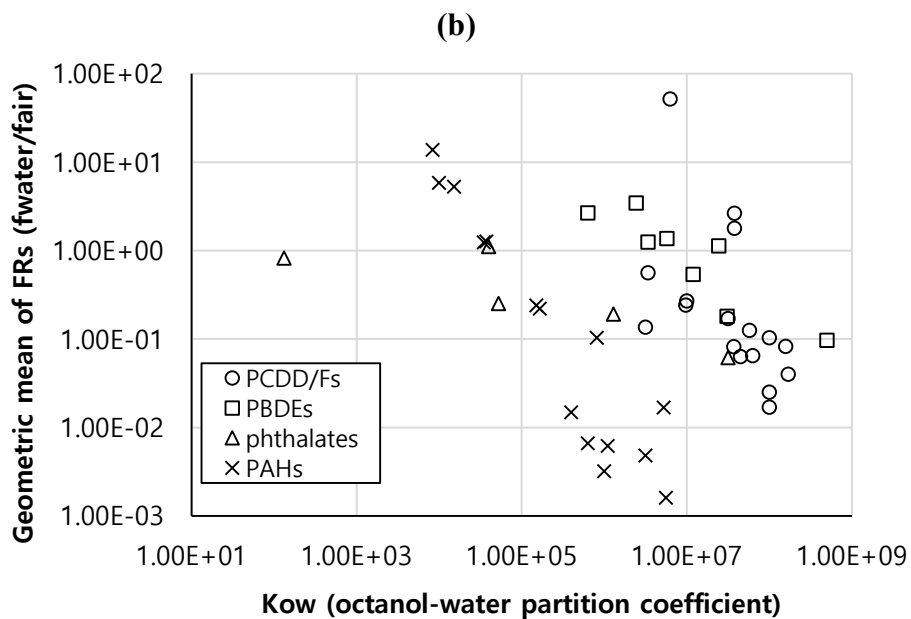
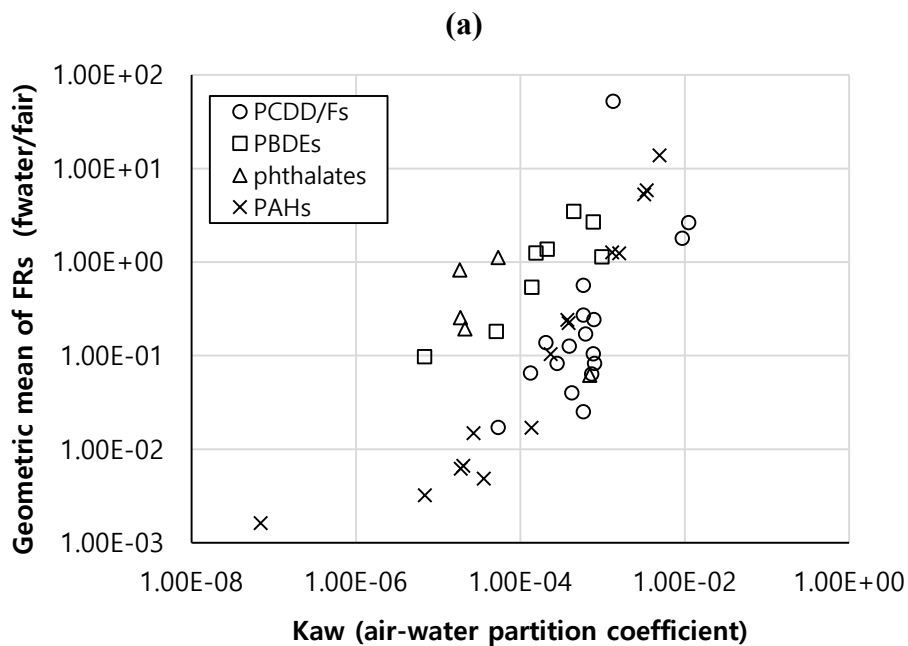
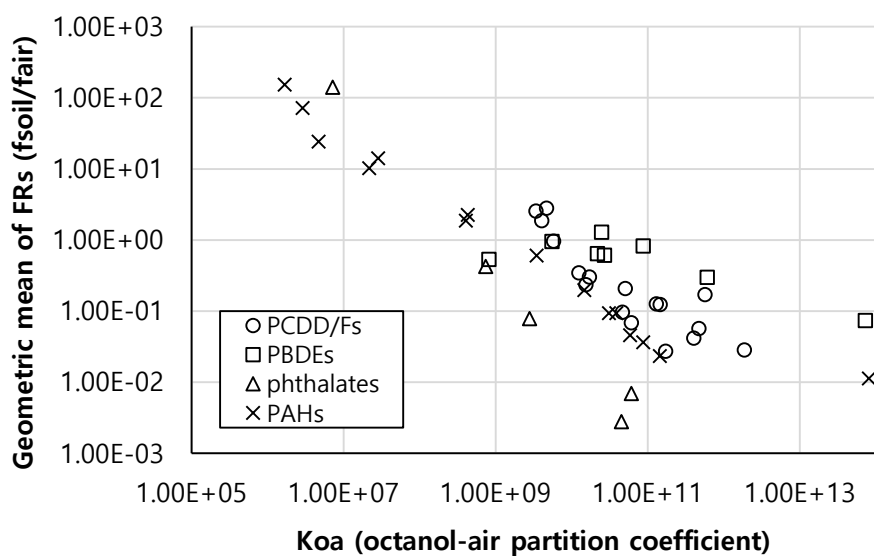


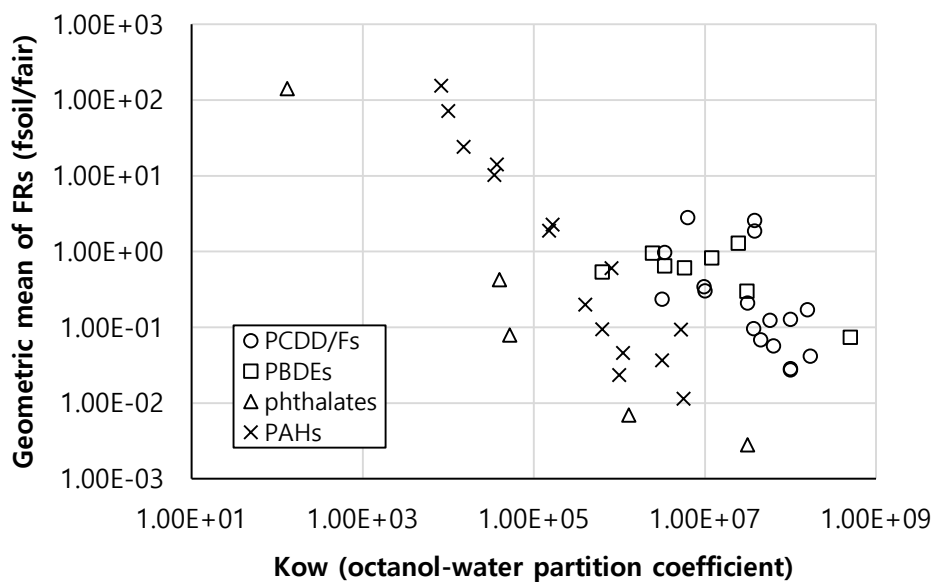
Fig. 2-2. The ratios of fugacity for (a) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$, (b) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$, (c) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{soil}}$, (d) $f_{\text{water}}/f_{\text{soil}}$, (e) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$. Error bars denote 95% interval and range. Closed circles denote geometric mean.



(c)



(d)



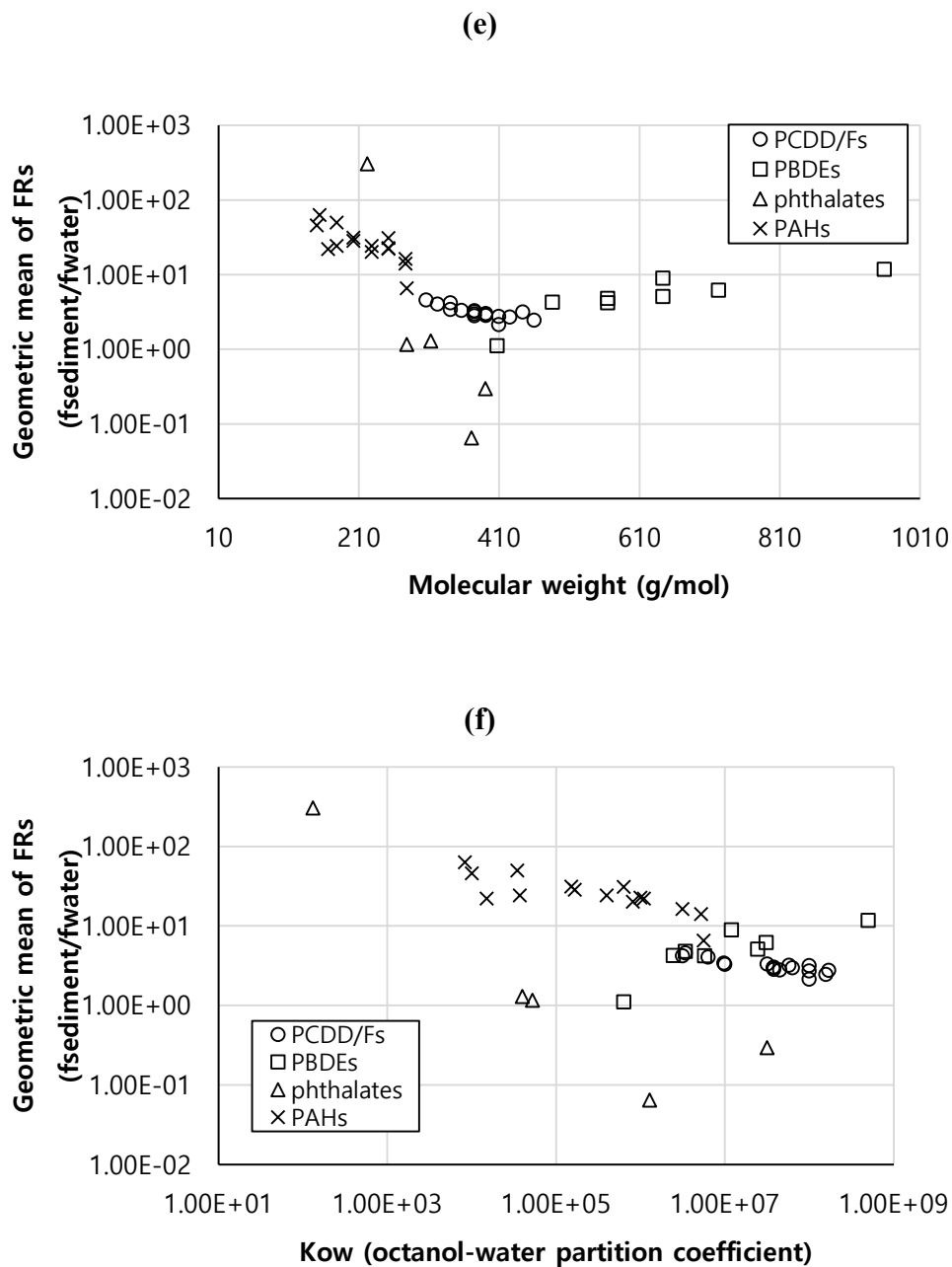


Fig. 2-3. The relationship between fugacity ratios and physicochemical properties: (a) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{aw} 25°C, (b) $f_{\text{water}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{ow} at 25°C, (c) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{oa} at 25°C, (d) $f_{\text{soil}}/f_{\text{air}}$ vs. K_{ow} at 25°C, (e) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$ vs. MW, (f) $f_{\text{sediment}}/f_{\text{water}}$ vs. K_{ow} at 25°C.

3 장: 대기-수체, 대기-토양, 수체-토양, 수체-저토 그리고 토양-저토 매체쌍들의 상대농도는 정상상태인가?

다매체동태모형의 예측력 평가는 기본적으로 각 매체별 관측 농도와 예측 농도의 비교를 통해 이루어진다. 그런데 기존의 연구들에서는 다음과 같은 한계를 나타내고 있다. 첫째, 비교 평가가 단지 하나 또는 두 개의 매체에 대해서만 이루어졌다(Berding, 2000; Devillers et al., 1995; Kawamoto et al., 2001; Severinsen et al., 1996; Zhang et al., 2003). 둘째, 두 개 매체 이상에서 평가가 이루어진 연구들도 동일한 장소 및 동일한 기간에 측정된 데이터가 아니거나 평가 공간이 아닌 다른 지역에서 측정된 데이터가 사용되었다(Gobas et al., 1998; Severinsen et al., 1996; Struijs and Peijnenburg, 2002; Zhang et al., 2003). 셋째, SimpleBox와 같은 정상상태 모형의 평가를 위해서는 정상상태에 있는 데이터의 사용이 적절함에도, 관측 농도들이 정상상태에 있는지에 대한 평가는 Lee 등(2012)의 PAHs에 대한 평가를 제외하고는 없었다.

추가적으로, 불확실한 배출 정보(배출모드와 배출량)는 불확실한 모형 예측을 유발하며(Kawamoto and Park, 2006; Lee et al., 2004; Palm et al.,

2002) 이는 모형 평가를 어렵게 한다. 배출모드의 경우 본 연구에서의 평가물질들은 대부분 대기를 통해 환경중으로 유입되는 물질들로써 이에 따른 불확실성은 크지 않을 것이라 추정된다. 또한 배출량의 불확실로 인한 문제는 매체쌍 두 농도의 비(상대농도)를 평가에 사용함으로써 피할수 있다(Jung et al., 2010; D. S. Lee et al., 2012; Lee et al., 2004; Song et al., 2014; Struijs and Peijnenburg, 2002; van de Meent, 1995). SimpleBox와 같은 선형적인 정상상태 다매체동태모형에서의 예측 상대농도 값은 배출량 변화에 영향을 받지 않기 때문이다.

이번 제 3장의 목적은 다매체 모니터링 데이터의 물질별, 매체쌍별 시·공간적인 특성을 평가하고 상대농도의 정상상태 여부를 확인하는 것이다. 동일한 지역과 동일 기간 내 측정된 일관성 있는 다매체 농도 데이터로부터 확인된 정상상태 상대농도 데이터의 사용은 한걸음 개선된 모형 평가가 될 수 있을 것이다.

3.1 연구자료 및 방법

3.1.1. 공간적 분석

모니터링 지역들 간에 상대농도 기하평균값이 통계적으로 유의한 차이

가 있는지 ANOVA와 Kruskal-Wallis test (LEE and Noh, 2012)로 각각 정규분포한 데이터와 정규분포하지 않은 데이터에 대해 분석하였다. 만약 지역들 간에 차이가 통계적으로 유의($p < 0.05$)한 것으로 확인되면, 어떤 지역들이 유의한지 Tukey *post-hoc* 방법으로 확인하였다(Crawley, 2012; Tukey, 1949).

3.1.2. 정상상태 통계적 평가

배출량뿐만 아니라 기상과 환경 조건들은 끊임없이 바뀌기 때문에 자연 상태에서 화학물질의 농도(그리고 상대농도)는 엄격하게 정상상태에 있을 수 없다. 본 연구에서는 물질별 그리고 5개 매체쌍별($C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$, $C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$, 그리고 $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$)로 모니터링 기간 동안 상대농도 데이터의 1년 단위 기하평균(annual geometric mean)값 데이터 셋을 준비하였다. 이때 전국의 대표 상대농도 수준을 반영하기 위하여 전체 모니터링 지역 중 Tukey 방법(Crawley, 2012; Tukey, 1949)으로 확인된 통계적으로 차이가 유의하게 평가된 지역들은 이상치로 간주하여 제외하고 나머지 지역들의 데이터를 가지고 계산하였다. 1년 단위 상대농도 기하평균값들의 시간에 대한 기울기가 통계적으로 0이 아니라고 ($p > 0.05$) 할 수 없다면 정상상태라고 평가하였다.

3.2 연구 결과 및 고찰

3.2.1. 상대농도의 공간적 변이

상대농도가 정상상태에 있는지 아닌지를 평가하기에 앞서, 각 매체쌍 별로 지역들을 크게 2 그룹으로 분류하였다. 첫 번째 그룹은 상대농도 값들의 차이가 통계적으로 유의하지 않은 지역들이고 두 번째 그룹은 첫 번째 그룹과 통계적으로 상대농도 값이 유의한 차이가 있는 지역들이다. 정상상태를 평가할 때는 첫 번째 그룹의 데이터만을 이용하였다. Table 3-1 (세부 통계 결과는 부록 Tables A4 – A7 참조)에 나타난 것처럼 통계적 차이를 나타내는 지역의 비율은 PCDDs/Fs, PBDEs, phthalates, 그리고 PAHs 각각 3.9%, 1.6%, 2.0%, 그리고 7.0%였다. 주목할 점은 통계적으로 유의한 결과들에서 저토를 포함한 매체쌍의 상대농도가 가장 많았다. 저토의 농도는 특히 지점별 차이가 크고 각 지점에서 혼합시료가 사용되는 것으로 알려져 있지 않기 때문에 지역을 대표하지 못하는 값이 사용될 수 있다.

Table 3-1. Occurrence of the statistically different concentration ratio in individual areas.

Monitoring areas	17 PCDD/Fs	8 PBDEs	5 phthalates	15 PAHs
Ansan	-	-	-	sediment/soil (7), water/soil (1)
Changwon	sediment/soil (3), sediment/water (11)	-	-	-
Daegu	-	-	-	sediment/soil (1), water/soil (1)
Gumi	-	soil/air (1)	water/soil (1)	-
Incheon	soil/air (1)	-	-	-
Pohang	water/air (2), soil/air (5), water/soil (2)	-	soil/air (1)	-
Siheung	sediment/soil (16), sediment/water (16)	-	-	water/soil (7)
Yeosu	water/air (5), soil/air (3), water/soil (2)	soil/air (2), sediment/water (1)	water/air (1)	-
Anyang	water/air (1), sediment/water (1)	-	sediment/water (1)	-
Gwangju	-	-	sediment/soil (2), water/soil (1)	-
Mokpo	water/soil (1)	-	-	-
Seoul	-	-	-	soil/air (3), water/soil (1)
Gimpo	-	sediment/water (1)	-	-
Muan	sediment/water (1)	-	-	-
Andong	water/air (2)	-	-	-
Changnyeong	water/soil (2)	sediment/water (2)	-	-
Chuncheon	water/air (1)	-	water/soil (1)	-
Chungju	-	sediment/water (1)	-	-
Hoengseong	water/soil (1)	-	-	-
Jeju	-	soil/air (1)	-	-
Jinju	soil/air (4)	-	sediment/water (1)	-
Masan	sediment/water (1)	-	-	-
Seocheon	water/soil (2)	-	-	-
Ulleung	soil/air (2)	-	-	-
Occurrence rate*	4% (=85 / 2176)	1.6% (=9 / 554)	2% (=9 / 440)	7% (=21 / 300)

Note: The number in the parentheses denotes the number of statistically different CRs of each chemical group in individual areas ($\alpha = 0.05$).

* Occurrence rate for each chemical group

= Number of occurrence of statistically different CRs / Total number of CRs

= $\sum_j \sum_i (\text{number of statistically different CR}_{ij}) / \sum_j \sum_i (\text{number of CR}_{ij})$

where i and j denote individual chemicals in each of the chemical groups and individual areas, respectively.

물질별로 상대농도와 농도 각각에 대한 공간적 변이를 변동계수(표준 편차/평균)로 산출하여 그에 대한 물질그룹별 최소, 최대값의 범위를 Table 3-2에 나타내었다. 상대농도의 변동계수 범위는 0.08부터 4.16이고 농도의 변동계수 범위는 0.03부터 6.07이었다. 농도에서 가장 큰 변동계수를 나타내는 물질은 대기에서 OCDF (1.71), 수체에서 OCDF (6.07), 토양에서 OCDD (3.84), 그리고 저토에서 BDE 183 (4.57) 이었다. Fig. 3-1에 나타낸 것처럼, 물질들의 상대농도의 공간적 변동계수와 농도의 공간적 변동계수는 강한 상관성을 보이고 있는데 이는 매체쌍 두 개별 농도의 각각의 변화는 상대농도 변화도 증가시키기 때문이다. 따라서 PCDD/Fs는 상대농도에서도 공간적 변동계수가 가장 크게 나타났다.

Table 3-2. Ranges of coefficient of variation for the concentration and the concentration ratios across the sampling areas.

	PCDD/Fs	PBDEs	phthalates	PAHs
C_{air}	1.00 - 1.71	1.19 - 1.70	0.40 - 0.62	0.61 - 1.52
C_{water}	1.18 - 6.07	1.29 - 3.22	0.32 - 0.60	0.49 - 1.02
C_{soil}	1.07 - 3.84	1.46 - 2.55	0.69 - 1.22	0.87 - 1.22
C_{sediment}	2.04 - 3.53	1.91 - 4.57	0.85 - 1.84	0.96 - 1.23
C_{water}/C_{air}	0.96 - 4.16	1.10 - 1.54	0.75 - 0.97	0.48 - 0.95
C_{soil}/C_{air}	1.15 - 2.30	1.65 - 3.20	0.80 - 1.01	1.23 - 1.55
C_{sediment}/C_{soil}	1.83 - 2.70	1.15 - 1.42	1.16 - 1.90	0.75 - 1.24
C_{water}/C_{soil}	0.57 - 1.44	1.07 - 1.76	1.43 - 2.23	0.67 - 0.85
C_{sediment}/C_{water}	1.11 - 1.52	1.75 - 3.40	1.02 - 2.01	1.10 - 1.64

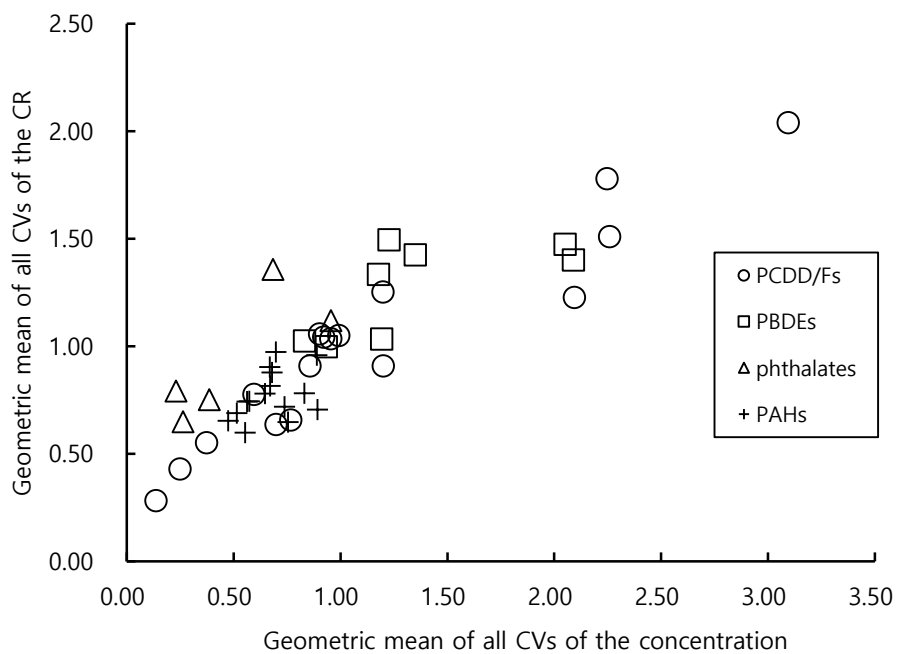


Fig. 3-1. The relationship between the coefficient of variation (CV) in space of the concentration ratio (CR) and that of the concentration.

분산 오염원을 가진 동일 물질그룹내 화학물질들의 대기 농도의 변동계수는 증기압이 증가함에 따라 감소(또는 옥탄올-공기 분배 계수(octanol-air partition coefficient; Koa)가 증가함에 따라 증가)하는 것으로 추정할 수 있다. 이는 대기중에서 가스상의 비율이 큰 휘발성 물질들은 상대적으로 입자상의 비율이 큰 물질들 보다는 더 빨리 이동할 수 있어 혼합이 더 쉽게 되기 때문이다(Bidleman, 1999; Wania and Mackay, 1996). Table 3-3에서 흥미로운 점은, phthalates 대기 농도가 증기압과 Koa와 높은 상관관계를 나타내고 있다는 것이다. Phthalates는 상관관계는 가장 크지만 대기에서 공간적 변동계수는 다른 물질그룹에 비해 가장 작았다. 이는 phthalates 대기 농도의 공간적 변이는 오염 배출원이 상당히 분산되어 있기 때문에 대기에서의 동태 특성에 크게 좌우된다는 것을 시사한다(Cousins et al., 2003). 나머지 물질그룹들은 변동계수와 증기압의 상관성이 크지 않은데 이는 대기 분배에 대한 분산 오염 배출원의 기여가 상당히 낮기 때문이다(Kim et al., 2009a; Kim et al., 2009b; Pollutant Release and Transfer Registers, <http://ncis.nier.go.kr/triopen/>).

Table 3-3. Correlation between coefficient of variation of the atmospheric concentration with the atmospheric fate properties.

Chemical groups	logVP	logK _{oa}
PCDD/Fs	-0.33	0.24
PBDEs	-0.31	0.38
phthalates	-0.86	0.85
PAHs	0.32	-0.28

Note: VP and K_{oa} denote the vapor pressure at 25 °C (Pa) and the octanol-air partition coefficient at 25 °C, respectively.

3.2.2. 정상상태 평가

전체적인 시간적 추세를 총 농도($= \sum_i C_{\text{congener } i} = tC$)와 총 농도의 비($= (\sum_i C_{\text{congener } i})_x / (\sum_i C_{\text{congener } i})_y = tCR_{x/y}$)에 대해 물질그룹별 매체쌍별로 각각 Figs. 3-2와 3-3에 나타내었다. tCs와 tCR_{x/y}의 범위는 Table 3-4에 정리하였다. 각 물질그룹의 tCs의 범위는 대기에서 PCDD/Fs, 저토에서 phthalates를 제외하고는 전 기간 동안의 평균값과 3배 이내였다. tCR_{x/y}의 범위는 전 기간에 대한 평균값과 3배부터 최대 7배로 더 넓었다. Fig. 3-2에 나타낸 것처럼 걸보기에는 tCs의 시간적 추세가 큰 것처럼 보이지만, 시간에 따른 통계적으로 유의한 변화는 대기 tC_{PCDD/Fs} ($= \sum_{17} C_{\text{PCDD/Fs}}$), tC_{PBDEs} ($= \sum_6 C_{\text{PBDEs}}$), tC_{phthalates} ($= \sum_5 C_{\text{phthalates}}$) 그리고 저토 tC_{phthalates} ($= \sum_5$

C_{phthalates})에서만 확인되었다. $tCR_{x/y}$ 의 시간적 변화는 PCDD/Fs $tCR_{water/air}$, $tCR_{soil/air}$, $tCR_{sediment/soil}$, PBDEs $tCR_{soil/air}$, 그리고 phthalates $tCR_{sediment/water}$ 를 제외하고는 통계적으로 유의하지 않았다. 시간에 따른 평가 결과들은 환경 농도와 그 농도의 비는 평가 기간 동안 특정 추세 없이 크게 변동하고 있음을 알려준다.

정상상태 통계적 평가를 위해, 3.1.2절에서 설명한 방법을 사용해서 총 223개(총 225개 중 최소 3년치 데이터가 없는 DA(C_{water}/C_{air})와 BPE(C_{water}/C_{soil})는 배제함)의 상대농도 데이터를 형성하였다. Table 3-5에 개별 물질들에 대한 정상상태 평가 결과를 정리하였다. 전체 223개 case에서 정상상태의 비율은 70%였고 개별 물질그룹별로는 PAHs, phthalates, PBDEs, 그리고 PCDD/Fs 각각 94.5%, 88%, 82.5%, 그리고 37.6%이었다. 특히 PCDD/Fs에서 정상상태 비율이 뚜렷하게 낮았는데 이는 1997년부터 PCDD/Fs에 대한 배출 규제(MOE, 1999) 인한 대기 농도의 현저한 감소 때문이다.

이상적으로, 매체쌍 상대농도의 정상상태는 다음과 같을 때 발생한다.

(1) 매체쌍 각 매체에서의 농도가 일정하게 유지되고 있을 때(type I) 또는 (2) 매체쌍 각 농도가 동일하게 증·감하여 그 두 농도의 비는 시간에 따라 변하지 않는 경우이다(type II). 추가적으로, 시간에 따른 상대농도의 기울기가 0과 유의하게 다르지 않다면 비록 매체쌍의 각 매체에서의

농도가 일정하게 유지되거나 동일하게 증감하지 않더라도 통계적으로는 정상상태라 할 수 있다(type III). type I의 정상상태는 자연 환경에서는 거의 생각할 수 없다. Figs. 3-2와 3-3을 통한 확인에서도, 개별 물질들의 농도와 상대농도는 일정하지 않다. 각 물질들의 농도 데이터의 약 44%, 상대농도는 67%가 전 기간 평균값에 비해 2배 이상 변하고 있다. 즉, type I의 정상상태는 본 연구에서는 가능성이 없다.

만약 정상상태가 type II의 경우라면, 매체쌍 두 매체에서의 농도의 시간에 따른 변화율과 증·감 방향이 서로 같기 때문에 두 농도 데이터에 대한 상관계수는 1이다. 그러나 이러한 이상적 변화는 실제 거의 발생하지 않기 때문에, 본 연구에서는 상관계수가 +0.9보다 크면 type II 정상상태로 가정하였다. Table 3-5에 나타낸 것처럼, 전체 정상상태의 16.6%가 type II 이었다. 물질그룹별로는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates, 그리고 PAHs 각각 물질그룹의 정상상태 상대농도의 9.4%, 6.0%, 22.7%, 그리고 22.9% 이었다. 이는 type II 정상상태의 발생은 무시할 수 없는 수준이며, 두 환경 매체의 농도의 비가 거의 동일하게 되는 농도의 동일-변화(co-variation)가 현실에서 일정 부분 발생하고 있음을 보여준다. 전체 정상상태에 비해 type II가 적은 비율이기 때문에, 본 연구에서 대부분의 정상상태 상대농도는 type III이다. 즉, 개별 농도들은 시간에 따른 특정 증·감 방향 없이 흩어져 있거나, 전체 기간 중 제한된 기간 동안만 간헐적으로

추세를 보이고 있어, 결과적으로는 시간에 따른 상대농도의 기울기는 통계적으로 0과 다르지 않았다. 따라서 type III 정상상태의 특징은 상대농도의 하나의 대푯값을 정함에 있어 큰 불확실성을 내포하고 있다.

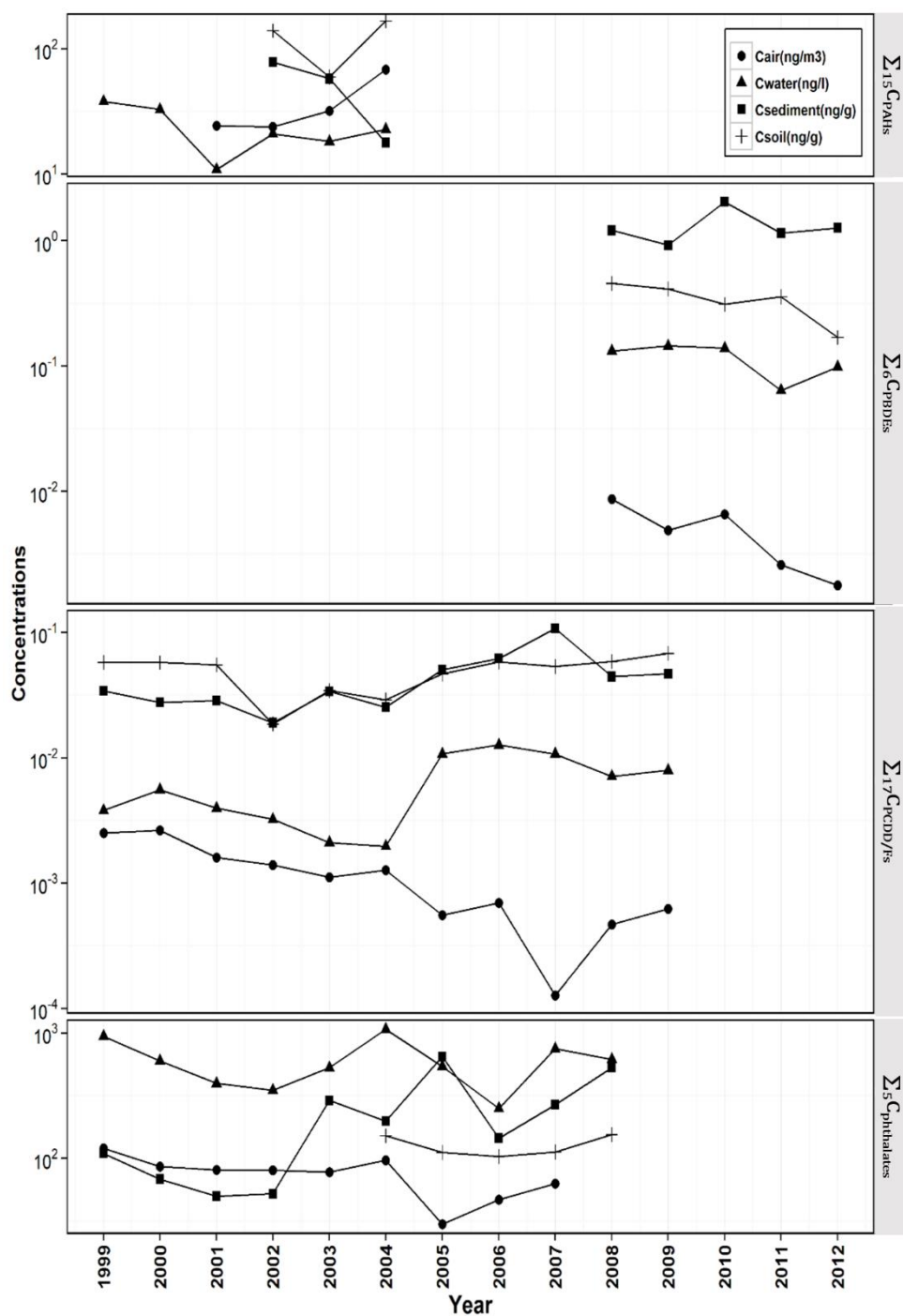


Fig. 3-2. Temporal trends of the total concentrations for the 4 chemical groups.

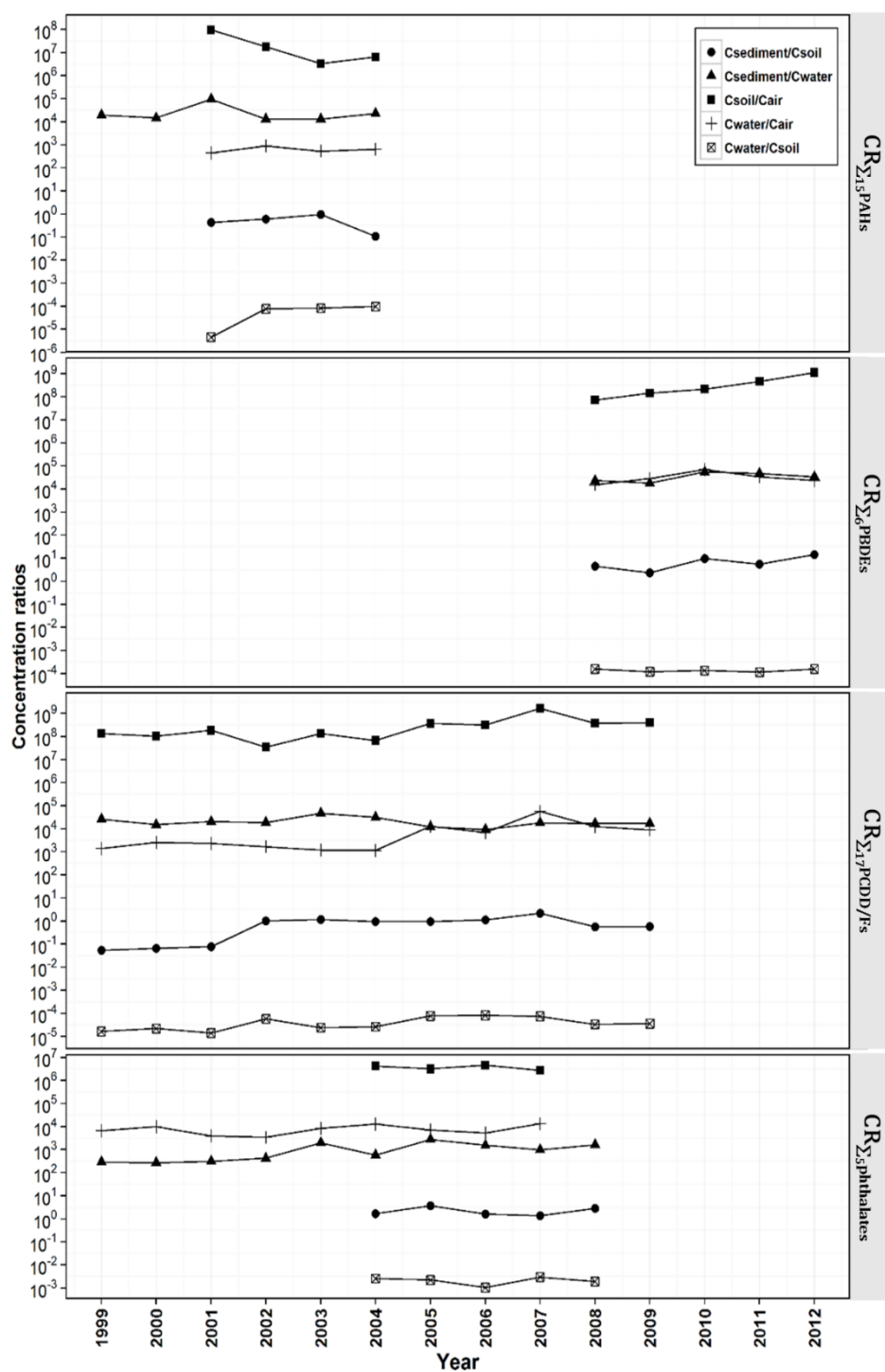


Fig. 3-3. Temporal trends of the total concentration ratios for the 4 chemical groups.

Table 3-4. The ranges of the total concentration and of the ratio of the total concentrations.

	PCDD/Fs	PBDEs	phthalates	PAHs
$\sum C_{\text{air}}$ (ng/m ³)	1.27E-04 - 2.64E-03	1.78E-03 - 8.67E-03	2.99E+01 - 1.20E+02	2.39E+01 - 6.82E+01
$\sum C_{\text{water}}$ (ng/l)	1.97E-03 - 1.27E-02	6.38E-02 - 1.45E-01	2.50E+02 - 1.07E+03	1.08E+01 - 3.80E+01
$\sum C_{\text{soil}}$ (ng/g dry weight)	1.87E-02 - 6.84E-02	1.69E-01 - 4.57E-01	1.04E+02 - 1.55E+02	5.95E+01 - 1.66E+02
$\sum C_{\text{sediment}}$ (ng/g dry weight)	1.90E-02 - 1.08E-01	9.21E-01 - 2.05E+00	5.00E+01 - 6.50E+02	1.78E+01 - 7.82E+01
$\sum C_{\text{water}}/\sum C_{\text{air}}$	1.17E+03 - 5.62E+04	1.56E+04 - 7.06E+04	3.41E+03 - 1.32E+04	4.46E+02 - 8.97E+02
$\sum C_{\text{soil}}/\sum C_{\text{air}}$	3.50E+07 - 1.66E+09	7.22E+07 - 1.14E+09	2.74E+06 - 4.55E+06	3.34E+06 - 9.70E+07
$\sum C_{\text{sediment}}/\sum C_{\text{soil}}$	5.35E-02 - 2.20E+00	2.32E+00 - 1.47E+01	1.37E+00 - 3.68E+00	1.07E-01 - 9.65E-01
$\sum C_{\text{water}}/\sum C_{\text{soil}}$	1.41E-05 - 8.21E-05	1.15E-04 - 1.58E-04	1.05E-03 - 2.98E-03	4.60E-06 - 9.86E-05
$\sum C_{\text{sediment}}/\sum C_{\text{water}}$	9.40E+03 - 4.67E+04	1.79E+04 - 5.52E+04	2.72E+02 - 2.73E+03	1.30E+04 - 9.45E+04

Note: Units of the concentration ratios are dimensionless.

Table 3-5. Results of statistical test on steady state

	$C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$
TCDD	X (.002)	O	O	O	O
PeCDD	X (.000)	X (.000)	X (.017)	X (.011)	O*
HxCDD1	X (.000)	O	X (.007)	X (.001)	X (.018)
HxCDD2	X (.000)	X (.007)	X (.022)	X (.001)	X (.032)
HxCDD3	X (.001)	X (.039)	X (.020)	X (.000)	X (.025)
HpCDD	O	O	X (.019)	O	O
OCDD	O	O	X (.019)	O	O
TCDF	X (.000)	X (.000)	O	O	X (.021)
PeCDF1	X (.002)	X (.002)	O	O	O*
PeCDF2	X (.001)	X (.000)	O	O	O
HxCDF1	X (.001)	X (.005)	X (.019)	X (.000)	O*
HxCDF2	X (.002)	X (.006)	O	X (.005)	X (.008)
HxCDF3	X (.011)	O	O	X (.001)	X (.008)
HxCDF4	X (.002)	X (.002)	O	X (.001)	X (.017)
HpCDF1	O	X (.036)	X (.045)	O	O
HpCDF2	X (.007)	X (.025)	X (.008)	X (.003)	X (.006)
OCDF	X (.037)	X (.028)	X (.027)	O	O
BDE 28	O	O	O	O	O*
BDE 47	O*	X (.001)	O	O	X (.009)
BDE 99	O	X (.005)	O	O	O
BDE 100	X (.010)	O	O	O	O
BDE 153	O	X (.011)	O	O	O
BDE 154	O	O	O	X (.003)	O
BDE 183	O	X (.023)	O	O	O
BDE 209	O	O	O	O	O
DEP	O	O*	O*	O	O
DEHP	O	X (.041)	O	O*	X (.024)
DBP	O	O	O	O	X (.009)
BBP	O	O	O*	O*	O
DEHA	O	O	O	O	O
AC	O	X (.009)	O	O	O
ACE	X (.021)	X (.027)	O*	O*	O
FL	O	O	O	O	O
PH	O	O	O	O	O
AN	O	O*	O	O	O
FLR	O	O	O*	O	O
PY	O	O	O	O	O
BaA	O	O	O*	O*	O
CH	O	O	O	O	O
BbF	O	O*	O*	O*	O

BkF	O	O	O*	X (.004)	O
BaP	O	O*	O*	O*	O
IP	O	O	O*	O	O
DA	NA	O	O*	O	O
BPE	O	O	O*	NA	O

- O and X denote steady state and unsteady state, respectively.
- The number in the parentheses is the p -value in unsteady state cases.
- NA: not available
- * steady state of the type II

추가로, 제 2장에서 평가되었던 매체쌍별 평형상태 가능성 결과와 정상상태 평가결과를 종합하면, Table 3-6에 정리한 것처럼 전체 223개 상대농도 세트 대부분(84.7%)이 평형상태에 있을 가능성이 있다. 비록 물질 그룹별로 다양하지만, 정상상태에 있는 매체쌍에서의 평형상태 비율(156개 정상상태 상대농도의 85.3%)이 비정상상태에 있는 매체쌍에서의 평형상태 비율(67개 비정상상태 상대농도의 83.6%)보다는 좀 더 컸다. 본 연구에서는 전국 규모의 공간적 범위에서 정상상태에 있는 총 156개의 상대농도 대푯값을 확인하였고(Table 3-7), 이러한 포인트 값들은 SimpleBox와 같은 원박스 정상상태모형의 최적화와 평가에 사용될 수 있다. 그러나 상대농도 대푯값 중 type III의 상당한 비율은 모형의 최적화와 평가에서 포인트 값이 이용될 때 내재된 불확실성의 영향을 평가해야 함을 시사한다.

Table 3-6. Number of medium pairs regarding likelihood of equilibrium determined from the 95% confidence interval of fugacity ratio.

		PCDD/Fs	PBDEs	phthalates	PAHs	Total
Steady state	Equilibrium likely	29 (34.1%)	32 (80%)	15 (60%)	57 (78.1%)	133 (59.6%)
	Equilibrium unlikely	3 (3.5%)	1 (2.5%)	7 (28%)	12 (16.4%)	23 (10.3%)
Unsteady state	Equilibrium likely	45 (52.9%)	7 (17.5%)	2 (8%)	2 (2.7%)	56 (25.1%)
	Equilibrium unlikely	8 (9.4%)	0 (0%)	1 (4%)	2 (2.7%)	11 (4.9%)
Total		85 (100%)	40 (100%)	25 (100%)	73 (100%)	223 (100%)

Table 3-7. The point value (geometric mean) and range of the concentration ratio at steady state.

	$C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$
TCDD	-	2.22E+08 (1.67E+08 - 2.55E+08)	1.02E+00 (8.04E-01 - 1.31E+00)	3.85E-05 (3.73E-05 - 4.46E-05)	2.61E+04 (2.12E+04 - 2.77E+04)
PeCDD	-	-	-	-	2.35E+04 (1.57E+04 - 2.74E+04)
HxCDD1	-	1.71E+08 (1.07E+08 - 3.05E+08)	-	-	-
HpCDD	3.37E+03 (6.63E+02 - 2.63E+05)	1.22E+08 (1.71E+07 - 9.75E+09)	-	3.19E-05 (1.38E-05 - 7.31E-05)	1.97E+04 (1.22E+04 - 2.85E+04)
OCDD	1.61E+04 (1.00E+03 - 6.99E+06)	8.47E+08 (3.81E+07 - 3.70E+11)	-	2.95E-05 (1.06E-05 - 8.08E-05)	1.78E+04 (7.34E+03 - 8.38E+04)
TCDF	-	-	9.95E-01 (5.45E-01 - 1.88E+00)	4.11E-05 (3.04E-05 - 6.24E-05)	-
PeCDF1	-	-	9.20E-01 (3.18E-01 - 1.70E+00)	4.20E-05 (2.06E-05 - 7.22E-05)	2.27E+04 (1.81E+04 - 2.72E+04)
PeCDF2	-	-	1.04E+00 (5.99E-01 - 2.56E+00)	4.59E-05 (2.69E-05 - 1.11E-04)	2.07E+04 (1.05E+04 - 2.95E+04)
HxCDF1	-	-	-	-	2.48E+04 (1.61E+04 - 3.16E+04)
HxCDF2	-	-	8.80E-01 (3.93E-01 - 1.82E+00)	-	-
HxCDF3	-	1.99E+08 (1.36E+08 - 3.09E+08)	9.57E-01 (7.63E-01 - 1.10E+00)	-	-
HxCDF4	-	-	8.70E-01 (3.72E-01 - 1.67E+00)	-	-
HpCDF1	2.43E+03 (3.25E+02 - 3.32E+05)	-	-	5.48E-05 (3.14E-05 - 1.49E-04)	1.42E+04 (5.85E+03 - 2.65E+04)
OCDF	-	-	-	4.30E-05 (1.80E-05 - 1.99E-04)	1.96E+04 (4.21E+03 - 3.50E+04)
BDE 28	5.41E+03 (1.96E+03 - 1.24E+04)	8.06E+06 (5.75E+06 - 1.00E+07)	1.11E+01 (5.75E+00 - 1.62E+01)	7.21E-04 (4.23E-04 - 1.23E-03)	1.31E+04 (1.05E+04 - 1.54E+04)
BDE 47	2.18E+04 (1.29E+04 - 5.82E+04)	-	7.72E+00 (4.87E+00 - 1.87E+01)	2.58E-04 (1.13E-04 - 4.00E-04)	-
BDE 99	3.98E+04 (1.86E+04 - 8.20E+04)	-	5.59E+00 (7.85E-01 - 1.96E+01)	1.72E-04 (7.43E-05 - 2.85E-04)	2.89E+04 (7.10E+03 - 7.74E+04)
BDE 100	-	5.79E+08 (8.40E+07 - 9.47E+09)	3.96E+00 (8.62E-01 - 1.35E+01)	1.36E-04 (8.44E-05 - 1.85E-04)	3.11E+04 (9.62E+03 - 5.71E+04)

BDE 153	3.55E+04 (8.08E+03 - 1.61E+05)	-	1.98E+00 (4.91E-01 - 9.20E+00)	5.42E-05 (3.10E-05 - 1.25E-04)	3.32E+04 (1.15E+04 - 1.07E+05)
BDE 154	1.96E+04 (5.81E+03 - 9.58E+04)	5.84E+08 (2.00E+08 - 1.09E+09)	2.38E+00 (3.54E-01 - 7.27E+00)	-	3.36E+04 (5.45E+03 - 1.17E+05)
BDE 183	2.70E+04 (1.13E+04 - 1.13E+05)	-	1.60E+00 (4.62E-01 - 6.24E+00)	4.54E-05 (6.20E-06 - 2.19E-04)	3.77E+04 (7.82E+03 - 1.86E+05)
BDE 209	2.23E+04 (8.92E+03 - 6.26E+04)	2.34E+08 (1.75E+08 - 2.88E+08)	5.77E+00 (3.25E+00 - 1.38E+01)	4.98E-05 (2.71E-05 - 7.07E-05)	1.60E+05 (5.24E+04 - 4.23E+05)
DEP	4.75E+04 (1.27E+04 - 1.96E+05)	1.69E+07 (1.10E+07 - 2.24E+07)	1.08E+00 (8.39E-01 - 1.67E+00)	3.71E-03 (2.00E-03 - 1.76E-02)	3.67E+02 (6.10E+01 - 8.55E+02)
DEHP	1.92E+03 (7.41E+02 - 6.51E+03)	-	2.79E+00 (1.68E+00 - 7.07E+00)	7.64E-04 (4.23E-04 - 1.28E-03)	-
DBP	1.16E+04 (4.66E+03 - 4.39E+04)	2.85E+06 (9.50E+05 - 5.62E+06)	1.36E+00 (5.18E-01 - 2.80E+00)	2.60E-03 (8.13E-04 - 4.50E-03)	-
BBP	2.54E+04 (8.45E+03 - 5.04E+04)	7.53E+06 (3.29E+06 - 2.00E+07)	9.83E-01 (9.09E-01 - 1.08E+00)	6.20E-03 (3.58E-03 - 4.65E-02)	2.13E+02 (2.70E+01 - 2.98E+02)
DEHA	1.07E+04 (1.07E+03 - 3.05E+04)	5.38E+06 (2.36E+06 - 1.12E+07)	9.74E-01 (6.24E-01 - 1.40E+00)	5.02E-03 (2.30E-03 - 2.41E-02)	2.43E+02 (5.90E+01 - 4.35E+02)
AC	9.01E+02 (2.00E+02 - 2.88E+03)	-	3.70E-01 (1.68E-01 - 6.47E-01)	7.83E-04 (5.48E-04 - 1.15E-03)	5.29E+03 (7.50E+02 - 8.26E+04)
ACE	-	-	1.16E+00 (1.01E+00 - 1.32E+00)	1.26E-03 (6.67E-04 - 1.84E-03)	5.05E+03 (5.70E+02 - 1.92E+04)
FL	1.07E+03 (6.05E+02 - 2.87E+03)	1.22E+06 (1.98E+05 - 8.98E+06)	1.26E+00 (5.98E-01 - 2.07E+00)	1.61E-03 (1.29E-03 - 2.12E-03)	2.37E+03 (1.01E+03 - 3.97E+03)
PH	9.43E+02 (6.40E+02 - 1.27E+03)	3.66E+06 (1.50E+06 - 6.58E+06)	3.63E-01 (1.25E-01 - 7.48E-01)	1.47E-04 (2.62E-05 - 2.97E-04)	5.34E+03 (2.84E+03 - 1.03E+04)
AN	5.59E+02 (3.04E+02 - 1.06E+03)	3.09E+06 (8.15E+05 - 1.82E+07)	1.04E+00 (2.32E-01 - 2.13E+00)	1.75E-04 (3.61E-05 - 3.38E-04)	1.06E+04 (5.67E+03 - 3.26E+04)
FLR	5.84E+02 (3.95E+02 - 7.67E+02)	7.57E+06 (3.65E+06 - 1.32E+07)	4.38E-01 (8.64E-02 - 1.01E+00)	3.65E-05 (4.80E-06 - 8.51E-05)	2.60E+04 (1.46E+04 - 9.47E+04)
PY	5.98E+02 (3.87E+02 - 9.09E+02)	5.78E+06 (2.72E+06 - 9.84E+06)	5.07E-01 (1.41E-01 - 1.14E+00)	4.57E-05 (6.77E-06 - 1.03E-04)	2.71E+04 (1.28E+04 - 8.36E+04)
BaA	4.89E+02 (2.61E+02 - 1.03E+03)	2.39E+07 (6.83E+06 - 1.92E+08)	6.00E-01 (1.09E-01 - 1.53E+00)	1.90E-05 (3.08E-06 - 5.23E-05)	6.36E+04 (3.21E+04 - 2.05E+05)
CH	5.14E+02 (3.27E+02 - 9.38E+02)	3.27E+07 (7.22E+06 - 2.17E+08)	2.90E-01 (7.12E-02 - 6.34E-01)	1.57E-05 (1.96E-06 - 3.87E-05)	4.38E+04 (2.59E+04 - 1.68E+05)
BbF	3.14E+02 (1.26E+02 - 6.06E+02)	3.12E+07 (8.98E+06 - 2.25E+08)	3.91E-01 (9.60E-02 - 8.48E-01)	1.10E-05 (1.47E-06 - 3.54E-05)	7.31E+04 (3.83E+04 - 2.54E+05)
BkF	3.68E+02 (1.45E+02 - 7.43E+02)	2.74E+07 (7.11E+06 - 2.16E+08)	3.72E-01 (8.67E-02 - 7.79E-01)	-	8.25E+04 (3.73E+04 - 2.61E+05)
BaP	3.39E+02 (7.27E+01 - 6.42E+02)	2.62E+07 (8.37E+06 - 1.91E+08)	5.24E-01 (1.06E-01 - 1.09E+00)	1.12E-05 (3.35E-06 - 2.38E-05)	6.78E+04 (4.26E+04 - 1.85E+05)

IP	3.07E+02 (5.80E+01 - 8.04E+02)	3.46E+07 (7.65E+06 - 2.93E+08)	3.69E-01 (1.05E-01 - 7.25E-01)	1.30E-05 (8.17E-07 - 6.11E-05)	1.03E+05 (4.58E+04 - 3.88E+05)
DA	-	3.33E+07 (2.52E+06 - 5.97E+08)	8.84E-01 (3.77E-01 - 1.48E+00)	2.21E-05 (2.94E-06 - 8.42E-05)	3.87E+04 (1.96E+04 - 1.28E+05)
BPE	2.97E+02 (7.99E+01 - 9.78E+02)	3.10E+07 (7.83E+06 - 2.18E+08)	3.53E-01 (1.08E-01 - 5.97E-01)	-	8.40E+04 (4.39E+04 - 2.66E+05)

Note: The number in the parentheses denote the range.

4장: 최적화용 다매체농도 관측자료의 특성이 정상 상태 다매체동태모형 예측의 불확실성에 미치는 영향

이번 장에서의 연구 흐름은 3 단계로 구성된다. (1) 모형결과에 영향이 큰 민감한 매개변수를 선별하기 위해 민감도 분석을 한다. 단, 이때 분자량, 증기압, 수용해도 그리고 제거 속도 상수와 같은 물리화학적 물성 매개변수들은 제외한다. 이는 본 연구의 초점이 특정 물질에 국한되지 않기 때문이다. (2) 선정된 민감도가 높은 매개변수들에 대해 관측값과 예측값의 잔차 제곱의 합(the sum of squared residuals; SSR)을 최소화 하는 최적값 셋을 확인한다. 이때 최적화를 위해 사용되는 관측 데이터를 선별 방법에 따라 세분화하고 이에 따른 각각의 최적화 결과를 비교 평가한다. (3) 최적화된 모형의 예측력과 불확실성을 평가한다.

관측값과 모형 예측값의 비교시 배출량의 불확실성으로 인한 모형 예측의 불확실성을 피하기 위해 매체쌍의 상대농도를 중심으로 수행하였다 (Jung et al., 2010; Lee et al., 2012; Lee et al., 2004; Song et al., 2014; Struijs and Peijnenburg, 2002; van de Meent, 1995).

4.1 연구자료 및 방법

4.1.1 매개변수 민감도 분석

민감도 분석은 총 87개의 매개변수에 대해 수행하였다(부록 Table A8). 민감도 지표로써 수식 (4-1)-(4-2)에서 나타낸, sensitivity coefficient (SC) (Morgan and Henrion, 1990)와 sensitivity index (SI)가 사용되었다. SI는 민감도는 높지 않지만 값의 변이가 커서 어떤 값을 사용하는지에 따라 결과에 미치는 영향이 큰 매개변수들을 확인하기 위해 사용되었다(Hamby, 1994). SC와 SI 계산을 위해 사용된 매개변수의 기본값과 범위는 문헌조사 및 전문가 경험적 판단을 바탕으로 정하였으며 그 값들은 부록 Table A8에 나타내었다. 민감도가 높은 기준은 SC 절대값이 1 이상, SI는 0.7 이상으로 정하였으며, SI 0.7은 SC 계산시 본 연구에서 사용된 50% D_i 조건에서는 SC 절대값 1과 거의 비슷하다(세부 내용은 부록 참조).

$$\text{Sensitivity Coefficient} = [(P_{i+D_i}) - (P_{i-D_i})] / [(I_{i+D_i}) - (I_{i-D_i})] \times (I_i / P_i) \quad (4-1)$$

$P_{i\pm D_i}$: model prediction at $I = i \pm D_i$

$I_{i\pm D_i}$: model input at $I = i \pm D_i$

D_i : magnitude of deviation from i ($= 0.5i$ in the present work)

$$\text{Sensitivity Index} = [\max(P_i) - \min(P_i)]/\max(P_i) \quad (4-2)$$

$\max(P_i)$: maximum value of model prediction at given range of I

$\min(P_i)$: minimum value of model prediction at given range of I

대상물질의 물리화학적 특성에 따라 매개변수의 민감도는 매우 다르기 때문에(Meyer et al., 2005), 모니터링 데이터의 가용 여부, 물리화학적 특성, 용도 등 다양한 조건을 고려하여 총 76종의 화학물질(45종의 모니터링 데이터가 있는 물질, 8종의 농약 물질, 그 외 23종의 산업용 물질들)(부록 Table A9) 각각에 대해 평가하고 그 결과를 종합하였다. SC와 SI 계산에서 매체쌍의 상대농도를 예측값으로 사용하였으며 총 5개 매체쌍이($C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$, $C_{\text{sed}}/C_{\text{water}}$, $C_{\text{sed}}/C_{\text{soil}}$, 그리고 $C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$) (Kim et al., 2009b; Lee et al., 2012) 평가되었다.

4.1.2 매개변수 최적화

매개변수 최적화에 앞서, 대푯값 선정에 큰 고려가 필요 없는 매개변수들(국내 대푯값이 잘 알려져 있거나 민감도 기준을 충족하지 못하였거나)에 대해서는 값을 변경하지 않거나 국내값으로 적용하였다. 이는 2 단계로 구분하였는데, 첫 번째는 오리지널 SimpleBox에서 국내

기상 및 면적 관련 매개변수만 국내 환경값으로 조정하였다(총 87개 대상 매개변수 중 9개 매개변수; WINDspeed.R, RAINrate.R, Temp.R, AREAland.R, AREAsea.R, FRACfresh.R, FRACagosoil.R, FRACnatsoil.R and FRACothersoil.R) (Base 1). 두 번째는 민감도 기준을 충족시키지 않고 유럽 환경과 다른 국내 값이 확인된 27개 매개변수들에 대해 추가 조정하였다(Base 2). 이후 선별된 민감한 매개변수들에 대해서 매개변수 최적화 소프트웨어 PEST (Computing, 2004)를 가지고 최적화를 수행하였다. 최적화의 목적함수는 개별 매개변수 값의 범위 내(Table 4-2)에서 SSR을 최소화 하는 매개변수 값 세트를 찾는 것이다. SSR은 수식 4-3을 통해 계산 하였다.

$$SSR = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^5 (\overline{O_j} - P_j)^2 \quad (4-3)$$

$\overline{O_j}$ 는 O_j 의 평균값을 의미.

O_j 는 로그 관측 상대농도($OCR_{x/y} = [C_x/C_y]_{\text{observed}}$).

P_j 는 로그 예측 상대농도(매체 x와 y에 매체쌍 j에 대한 농도비; $PCR_{x/y}$).

j 는 매체쌍을 의미, 5개 매체쌍이 모두 사용되면 $j=5$ 이다.

k 와 n 은 각각 최적화를 위해 사용되는 화학물질과 화학물질의 수를 나타냄.

정상상태 모형과의 일관성 있는 최적화 및 평가를 위해서 앞서 제 3장에서 총 45종 물질에 대한 223개의 매체쌍 상대농도 데이터 세트로부터 정상상태로 확인된 156개의 상대농도 데이터 세트를 선별하였다. 각 $OCR_{x/y}$ 은 동일한 지역에서 동일 기간내 획득한 매체 x와 매체 y의 두 관측 농도를 가지고 계산된다. 매체쌍 j (매체 x와 y)에 대해, 두 매체의 각 측정 지점이 여러 개인 경우에는 다수의 $OCR_{x/y}$ (O_j)를 얻을 수 있다. 반면 SimpleBox는 원박스 정상상태 모형이기 때문에 하나의 $PCR_{x/y}$ 만 계산된다. SSR을 계산하기 위해서는 하나의 $PCR_{x/y}$ 과 비교를 위해 다수의 $OCRs_{x/y}$ (O_j)를 대표할 수 있는 대표 $OCR_{x/y}$ (\bar{O}_j)이 필요하다. 따라서 평균값 $OCRs_{x/y}$ (\bar{O}_j)이 SSR을 계산할 때 사용된다.

4.1.3 매개변수 최적화에 사용될 모니터링 데이터 선정

수식 4-3을 보면, 최적화 결과는 사용 모니터링 데이터(k, n, O_i 그리고 P_j)에 의해 영향을 받는다. 따라서 어떤 모니터링 데이터를 최적화에 사용하는지에 따라 최적화 결과들은 다르게 나타날 수 있다. 이러한 불확실성 평가를 위해 크게 5개의 구분되는 데이터 선정 방법으로 총 12개의 데이터 세트를 준비하였다. 방법 1 (M1)은 42종의 화학물질 모두와 가용한 O_j 들 모두 최적화에 사용하는 것으로, 가장 많은 수의

O_i (= 9604개) 데이터가 사용된다. 방법 2 (M2)는 PCDD/Fs, PBDEs, phthalates 그리고 PAHs 4개 물질그룹 중 하나의 물질그룹 O_i 들만을 최적화에 사용한다(세부적으로는, M2_PCDD/Fs, M2_PBDEs, M2_phthalates 그리고 M2_PAHs). 방법 3 (M3)는, 42종의 화학물질들에서 최소 4개 최대 27개의 물질들만 선별하여 최적화에 사용하는 것이다. 이는 전체 데이터의 약 10%에서 60%에 해당하는 것이며 추가적으로 20%, 35% 그리고 50% 정도의 데이터만 최적화에 사용하는 것도 평가에 포함하였다(세부적으로는, M3_10%, M3_20%, M3_35%, M3_50% 그리고 M3_60%으로 구분하며 해당 방법별 사용 물질은 부록 Table A10에 개방원 기호로 표기함). M3 방법은 비록 전체 가용 O_i 의 10%에서 60% 데이터만 사용되지만 전체 대상 화학물질의 물리화학적 특성 범위 및 물질그룹을 반영하도록 데이터를 선정한다. 방법 4 (M4)와 방법 5 (M5)는 42종의 화학물질 모두를 사용하는 것은 M1과 동일하지만, 각 물질별로 가용 O_i 의 데이터의 절반인 4802(=9604/2)개 데이터를 가지고 \overline{O}_j 를 산정하였다. M4는 M1의 \overline{O}_j 들과 가장 차이가 적도록, M5는 M1의 \overline{O}_j 들과 가장 차이가 크도록 모니터링 데이터를 선정한다(M4와 M5 데이터 세트를 위한 세부적인 방법은 부록 참조).

M1에 의한 최적화 결과는 모든 데이터를 사용하기 때문에 가장 높은 모형 예측력을 보여줄 것이라 기대되며 다른 방법에 의한 최적화와

비교를 위한 기준이 된다. M2는 특정 그룹의 물질들만 최적화에 사용됨으로, 해당 물질그룹의 특성에 따른 최적화의 불확실성을 평가할 수 있다. M3는 대상물질들의 물리화학적 특성 및 물질그룹을 최소한 유지하면서 화학물질의 개수를 감소할 때의 그에 대한 영향을 평가할 수 있다. M4와 M5는 단순히 관측 데이터의 수를 줄였을 때의 영향뿐만 아니라 시·공간적으로 변동이 있는 관측값 데이터에서 대푯값($\overline{O_j}$) 선정에 따른 불확실성도 함께 평가할 수 있다.

4.1.4 최적화 및 예측력 평가

데이터 선정 방법별 최적화 결과는 관측값과 예측값의 차이, 편향성(저평가 또는 과평가 여부) 그리고 추세(관측값의 물질별 매체별 수준의 추세를 모형 예측이 얼마나 잘 예측하는지)에 대해 각각 SSR, 잔차의 평균(average of residuals; AR) 및 왜도(skewness) 그리고 상관계수를 가지고 비교하였다(Smith and Smith, 2007; Lee and Noh, 2012). 각 매체쌍에 대한 최적화 데이터 선정 방법별 관측값과 모형 예측값의 차이의 통계적 유의성에 대해 정규분포의 경우 paired t-test 비정규분포의 경우 Wilcoxon signed ranked-test (Lee and Noh, 2012)로 각각 평가하였다. 최적화 데이터 특성에 따른 영향을 비교 평가하기 위해 M3_60%에서 평가용으로 사용한 17종 화학물질들의 데이터를

공통으로 평가용으로 사용한다. 최종 선정된 최적화 모형의 예측력 평가를 위해서는 가용한 모든 관측 데이터(42종 화학물질, 9604개 데이터)를 사용하였다.

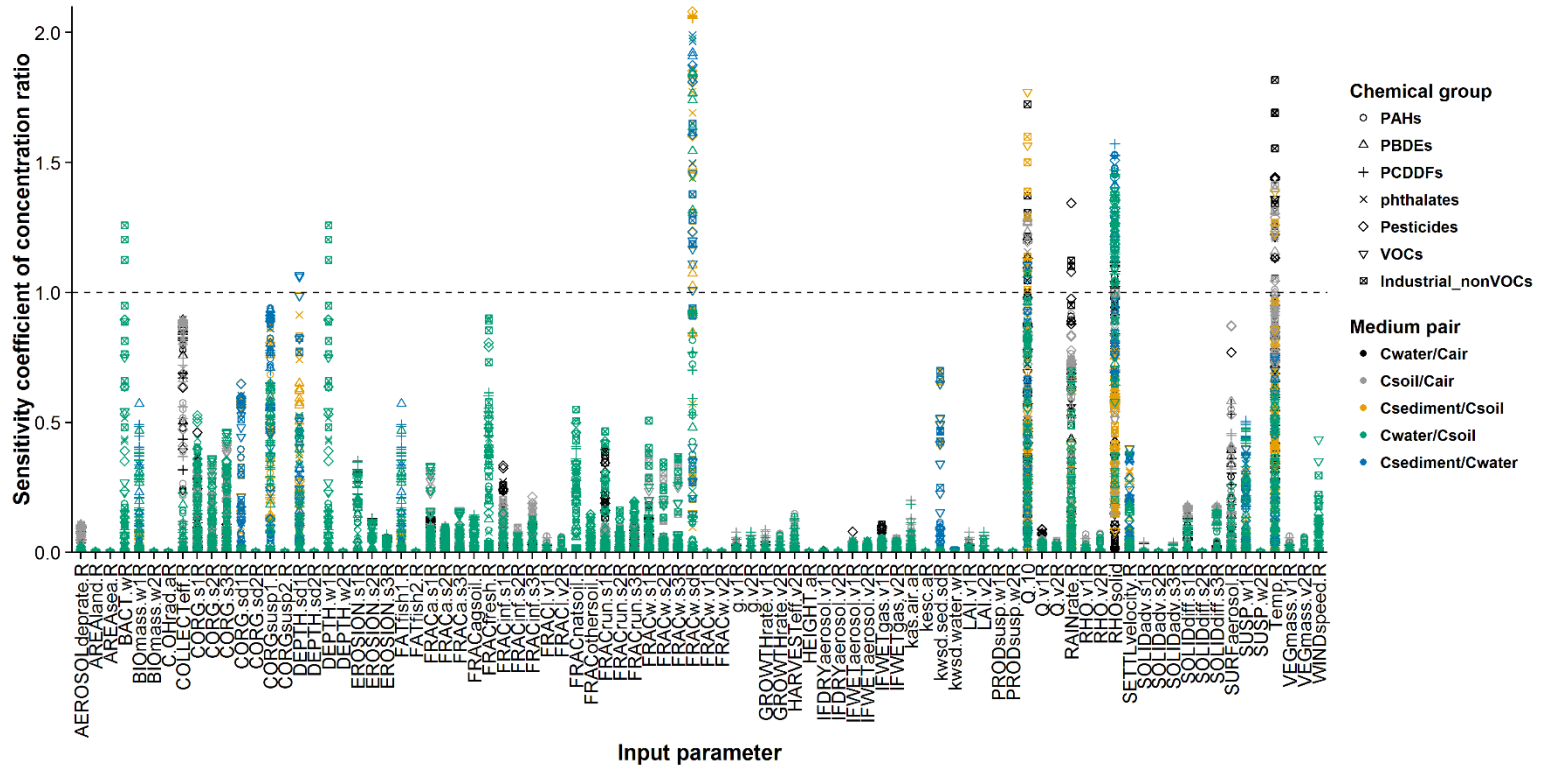
4.2 연구결과 및 고찰

4.2.1 매개변수의 민감도

입력 매개변수들의 민감도를 Fig. 4-1에 나타내었다. 물질별, 매체쌍별로 매개변수의 민감도는 다양하게 나타났다. 따라서 최적화에 사용되는 화학물질이 국부적인 물성 범위만 반영하는 경우 민감한 매개변수들이 누락될 수 있다. Table 4-1에 물질그룹별로 상대농도와 농도에 대해 민감도 기준($|SC| \geq 1.0$ or $SI \geq 0.7$)을 충족한 20개 매개변수들에 대해 민감도 기준을 충족한 빈도를 SC결과/SI결과로 각각 구분하여 나타내었으며 괄호 안에는 농도에 대한 결과를 정리하였다. 상대농도에서는 17개 매개변수들이 물질별, 매체쌍별로 한번 이상 민감도 기준을 충족하였다. 최대 민감도는 $|SC|$ 와 SI 각각 3.08와 0.98로 평가되었다. 민감하게 선정된 매개변수들 대부분은 특정 물질그룹에서만 기준을 충족하였는데 TEMP.R과 FRACw.sdR만 모든 물질그룹에 대해 민감한 기준을 충족하였다. 이는 화학물질들의 물리화학적 특성에 따라

매개변수의 민감도가 다르다는 것을 다시 한 번 시사한다. 농도에 대한 민감도 평가에서는 상대농도의 결과에서 선별된 16개 매개변수가 중복 확인되었고(g.v1R은 상대농도에서만 민감) 추가로 WINDspeed.R, C.OHrad.aR, 그리고 HEIGHT.aR 3개 매개변수가 확인되었다. WINDspeed.R, C.OHrad.aR, 그리고 HEIGHT.aR 매개변수는 대기 농도에 미치는 영향이 큰 변수들로 대기 농도의 변화에 따라 다른 매체 농도에도 영향을 주지만 비례적으로 변화하기 때문에 상대농도에서는 이러한 변화들이 상쇄되었다.

(c)



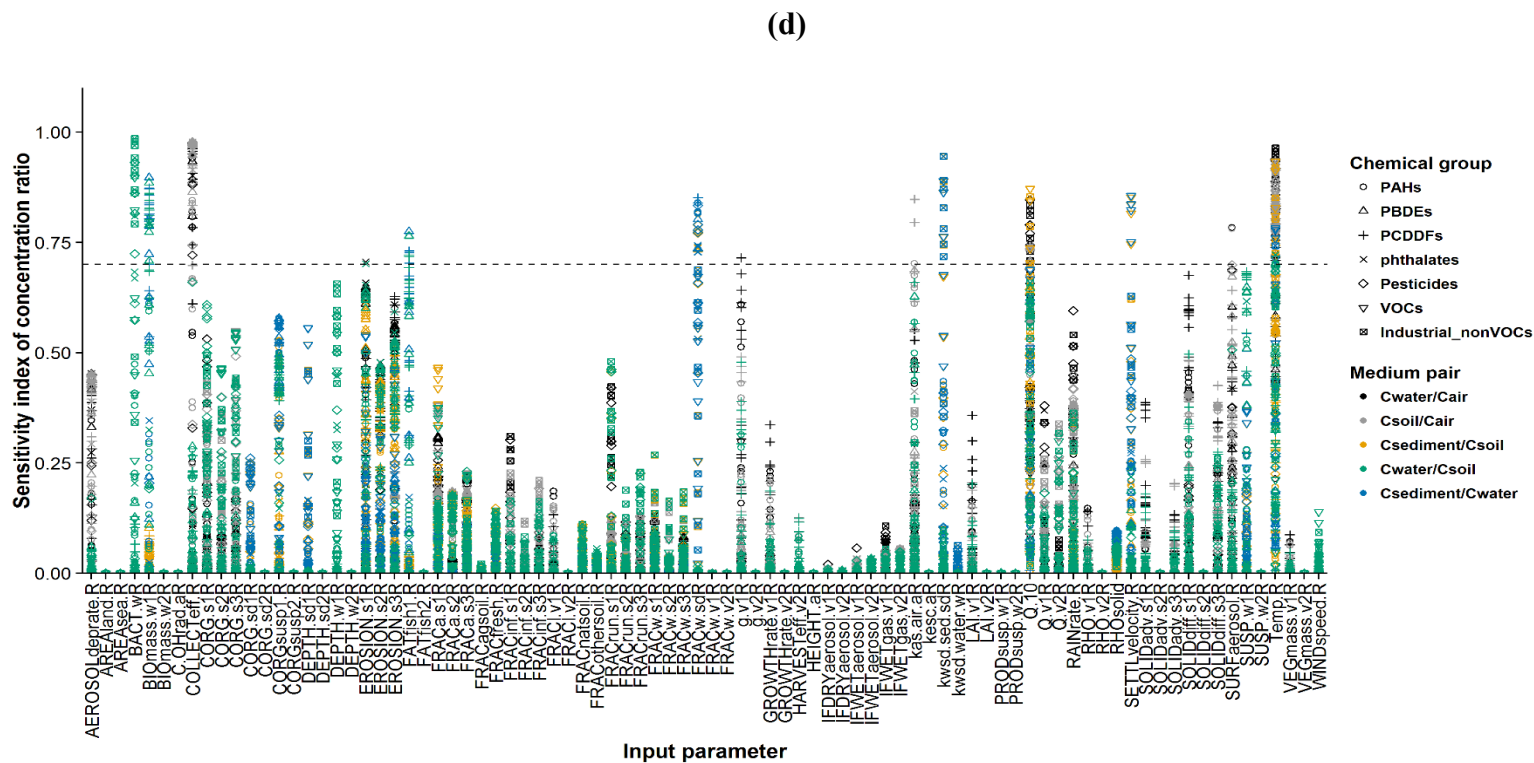


Fig. 4-1. Sensitivity of meteorological and environmental parameters: (a) sensitivity coefficient on concentration, (b) sensitivity index on concentration, (c) sensitivity coefficient on concentration ratio, and (d) sensitivity index on concentration ratio.

Table 4-1. Selected sensitive parameters and their frequency of cases where parameter was found sensitive of SC/SI on concentration ratio for individual chemical groups

Parameters	Description	Chemical Group						
		PAHs	PBDEs	PCDD/Fs	phthalates	pesticides	VOCs	nonVOCs
WINDspeed.R*	Wind speed	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (4/0)	0/0 (6/0)	0/0 (0/0)
RAINrate.R	Rain rate	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	2/0 (2/0)	0/0 (0/0)	2/0 (1/0)
Temp.R	Temperature	1/23 (2/27)	3/13 (3/14)	0/14 (0/14)	3/9 (5/11)	8/17(13/22)	2/28(12/30)	16/32(24/36)
BACT.wR	Concentration of bacteria in fresh water	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/3 (0/2)	0/15(0/10)	0/6 (0/0)	9/30 (6/20)
BIOfmass.w1R	Concentration of biota in fresh water	0/0 (0/0)	0/12 (0/4)	0/38 (0/12)	0/3 (0/1)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)
C.OHrad.aR*	Regional OH-radical concentration	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (12/0)	0/0 (8/0)
COLLECTeff.R	Aerosol collection efficiency	0/14 (0/5)	0/18(0/17)	0/32 (0/20)	0/8 (0/5)	0/7 (0/4)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)
DEPTH.sd1R	Mixed depth of fresh water sediment compartment	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	4/0 (0/4)	0/0 (0/0)
DEPTH.w1R	Mixed depth of fresh water compartment	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	9/0 (6/0)
EROSION.s1R	Erosion of natural soil	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/2 (0/1)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)
FATfish1.R	Fat content of freshwater fish	0/0 (0/0)	0/3 (0/1)	0/9 (0/2)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)
FRACw.sdR	Volume fraction of water in sediment	30/30(15/15)	28/18(10/9)	34/34(17/17)	12/8 (5/4)	16/8 (8/4)	12/0(8/12)	12/0 (6/0)
g.v1R	Overall mass transfer coefficient for air/plant interface in natural vegetation	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/1 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)

HEIGHT.aR*	Mixed height of air compartment	0/0 (28/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (4/0)	0/0 (40/0)	0/0 (36/0)
kas.air.aR	Partial mass transfer coefficient of air side of air/soil interface	0/1 (0/0)	0/0 (0/0)	0/2 (0/2)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)
kwsd.sed.sdR	Partial mass transfer coefficient of sediment side of water/sediment interface	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/6 (0/0)	0/14 (0/7)
Q.10	Rate increase factor per 10 °C	0/0 (0/0)	9/9 (9/9)	0/0 (0/0)	13/4(10/6)	4/6 (9/14)	7/4 (4/7)	14/12(14/18)
RHOsolid	Mineral density of sediment and soil	30/0 (8/0)	18/0 (3/0)	43/0 (11/0)	0/0 (1/0)	16/0 (7/0)	14/0(6/14)	5/0 (2/0)
SETTLvelocity.R	Settling velocity of suspended particles	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/8 (0/4)	0/0 (0/0)
SURFaerosol.R	Specific aerosol surface	0/2 (0/1)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)	0/0 (0/0)

Numerals in the parentheses indicate the frequency of cases where the parameter was found sensitive (of SC/SI) on concentration in each of the chemical groups.

*: not sensitive on concentration ratio but sensitive on concentration.

4.2.2 최적화용 데이터 특성에 따른 모형 예측의 불확실성

총 14개의 환경매개변수들이 최적화에 사용되었다. 상대농도에 대해 민감도 기준을 충족한 17개 매개변수들 중에서 RHOsolid는 시·공간적 변이 정도가 작기 때문에(Brady and Weil, 1996), 기상 매개변수들(기온과 강수량)은 그 변이 정도가 크지만 장기간, 정기적인 측정(Korea Meteorological Administration, <http://www.kma.go.kr/>)으로 각각 적정값 선정에 문제가 없기 때문에 최적화 매개변수에는 포함하지 않았다. Table 4-2에 나타난 것처럼, 매개변수별로 최적화 데이터 선정 방법에 따라 최적화를 통해 결정된 매개변수의 값들은 다양하였다. 이 중 FRACw.sdR는 데이터 선정 방법에 상관없이 최적화를 통해 결정된 값이 대체로 일정한데 비해, 다른 매개변수들은 상당한 변화를 보여주고 있다. 특히 주목할 점은, M2에서의 최적화를 통해 결정된 매개변수들 값은 M1의 결과들과 큰 차이를 보이는 것은 물론 M2 내 물질그룹별로도 편차가 컸다. 이에 비해 M3, M4 그리고 M5의 최적화를 통해 결정된 매개변수들 값은 M2에 비해서 M1의 결과들과 상대적으로 차이가 적었다. 다만, M3 내 사용 데이터의 수가 60%에서 10%까지 감소함에 따라 M1 결과와의 차이가 평균적으로 증가하였다. 이는 최적화를 위해서는 평가 물질들의 특성을 골고루 반영하도록 고려하는 것이 중요함을 강하게 시사한다.

Table 4-2. Optimized values of the parameters varying with the monitoring data selection method

Parameter	Unit	Default	After optimization												Optimization limit		Ref.
			M1	M2_ PCDD/Fs	M2_ PBDEs	M2_ phthalates	M2_ PAHs	M3_60%	M3_50%	M3_35%	M3_20%	M3_10%	M4	M5	Lower bound	Upper bound	
BACT.wR	[CFU/mL]	4.00E+04	1.30E+05	1.16E+04	3.47E+04	1.71E+04	1.30E+05	1.30E+05	1.30E+05	1.19E+05	9.07E+04	3.25E+03	1.17E+05	3.10E+04	9.00E+02	1.30E+05	Struijs and Berg 1994; Kang and Kondo, 2002 Assumed
BIOmass.w1R	[kg/m ³]	1.00E-03	1.39E-03	1.56E-03	1.24E-03	1.00E-02	1.25E-04	1.63E-03	1.98E-03	1.22E-03	1.15E-03	3.72E-04	1.17E-03	1.38E-03	1.00E-04	1.00E-02	
COLLECTeff.R	[-]	2.00E+05	6.43E+05	3.69E+05	3.10E+06	3.60E+05	8.98E+02	6.29E+05	5.20E+05	1.55E+06	7.39E+05	1.31E+06	5.53E+05	1.64E+06	2.50E+02	3.10E+06	NIER/(2002c, 2003c, 2004c, 2005c); Schure et al., 2004 Zhang et al., 2003
DEPTH.sd1R	[m]	3.00E-02	1.00E-02	2.04E-02	1.00E-02	3.00E-02	3.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	3.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	1.00E-02	3.00E-02	
DEPTH.w1R	[m]	3.00E+00	3.05E+00	2.92E+00	2.99E+00	2.80E+00	6.51E+00	3.07E+00	2.17E+00	3.10E+00	2.90E+00	2.76E+00	2.89E+00	2.98E+00	2.17E+00	6.51E+00	Kim et al., 2009
EROSION.s1R	[m/s]	9.51E-13	9.51E-13	3.62E-11	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	6.34E-11	
FATfish1.R	[-]	5.00E-02	1.68E-01	1.72E-01	1.37E-01	2.00E-01	5.00E-03	1.58E-01	1.29E-01	1.56E-01	2.00E-01	2.00E-01	1.85E-01	1.31E-01	5.00E-03	2.00E-01	Schlechtriem et al., 2012; Geyer et al., 1993
FRACw.sdR	[-]	8.00E-01	4.00E-01	4.36E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	4.00E-01	9.50E-01	
g.v1R	[m/s]	1.00E-03	3.23E-03	1.00E-02	9.76E-04	1.13E-03	9.25E-03	3.46E-03	1.81E-03	1.85E-03	6.06E-03	5.80E-03	3.95E-03	2.48E-03	1.17E-05	1.00E-02	calculated [*]
kas.air.aR	[m/s]	1.05E-03	1.92E-03	1.05E-02	1.23E-03	2.05E-03	2.05E-03	1.95E-03	1.87E-03	3.03E-03	1.05E-02	1.05E-02	2.50E-03	4.92E-03	1.05E-04	1.05E-02	assumed
kwsd.scd.sdR	[m/s]	2.78E-08	2.91E-09	5.49E-09	2.81E-08	8.36E-08	2.78E-09	3.83E-09	9.74E-09	2.78E-09	2.78E-09	2.07E-08	2.78E-09	2.78E-09	2.78E-09	2.78E-07	
Q.10	[-]	2.00E+00	1.40E+00	2.85E+00	1.53E+00	1.00E+00	1.36E+00	1.48E+00	1.57E+00	1.44E+00	1.42E+00	1.00E+00	1.53E+00	1.32E+00	1.00E+00	2.85E+00	Sawyer and Rohlich, 1939
SETTLvelocity.R	[m/s]	2.89E-05	2.66E-05	2.89E-05	2.89E-05	1.00E-05	1.50E-03	5.59E-05	1.79E-04	3.12E-04	1.73E-04	2.25E-05	1.00E-05	2.89E-05	1.00E-05	1.50E-03	
SURFaerosol.R	[m ² /s ²]	1.00E-02	4.02E-03	1.00E-02	3.18E-03	1.00E-02	1.00E-02	3.09E-03	5.19E-03	8.80E-04	1.00E-02	8.80E-04	6.40E-03	1.00E-02	8.80E-04	1.00E-02	

*Calculated by using KOEFT-PBT (Lee, 2005).

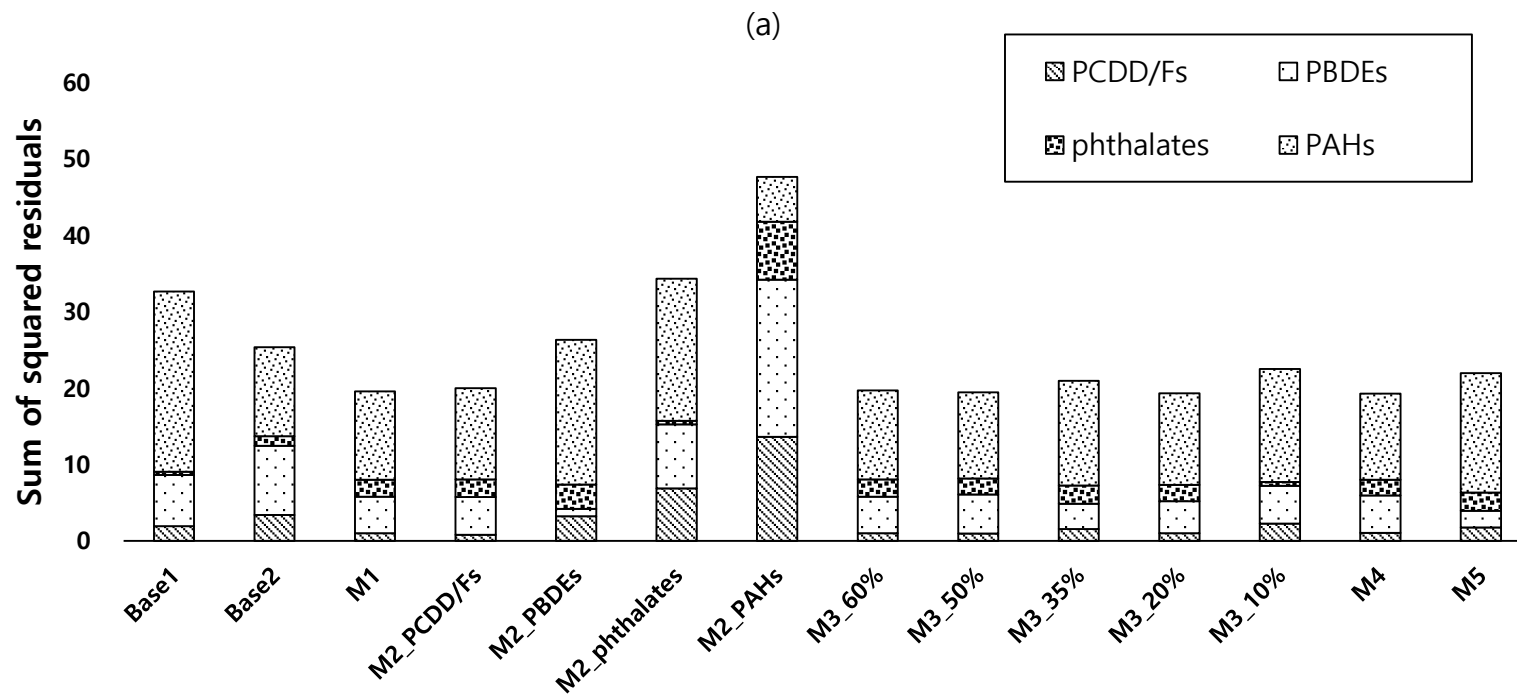
Fig. 4-2에서, 각 방법별 SSR, AR, 그리고 왜도를 비교 평가하였다. 관측값과 예측값의 차이에 있어서, 국내값 선정이 어렵지 않은(민감도가 높지 않거나, 변화가 적으면서 국내 값이 있는) 매개변수들에 대해 조정된 경우(Base2)가 기상과 면적 관련 매개변수만 조정된 경우(Base1)에 비해 SSR이 22.3% 감소하였다. 최적화 이후에는, M2_PBDEs, M2_phthalates, M2_PAHs를 제외한 모든 방법에서 SSR이 Base2 대비 11.2%부터 최대 23.9% 추가 감소하였다. 결과적으로 단순히 국내 기상 및 면적값을 반영한 경우에 비해 최적화를 통해 대상물질 전체에 대해 평균적으로 약 40% 정도까지 예측력이 개선될 수 있었다. 통계적으로는 M1, M3_50%, M3_20% 그리고 M4의 결과들만 Base2에 비해 유의하게 감소하였다(Table 4-3). 또한 이 M1, M3_50%, M3_20% 그리고 M4들 간에는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다.

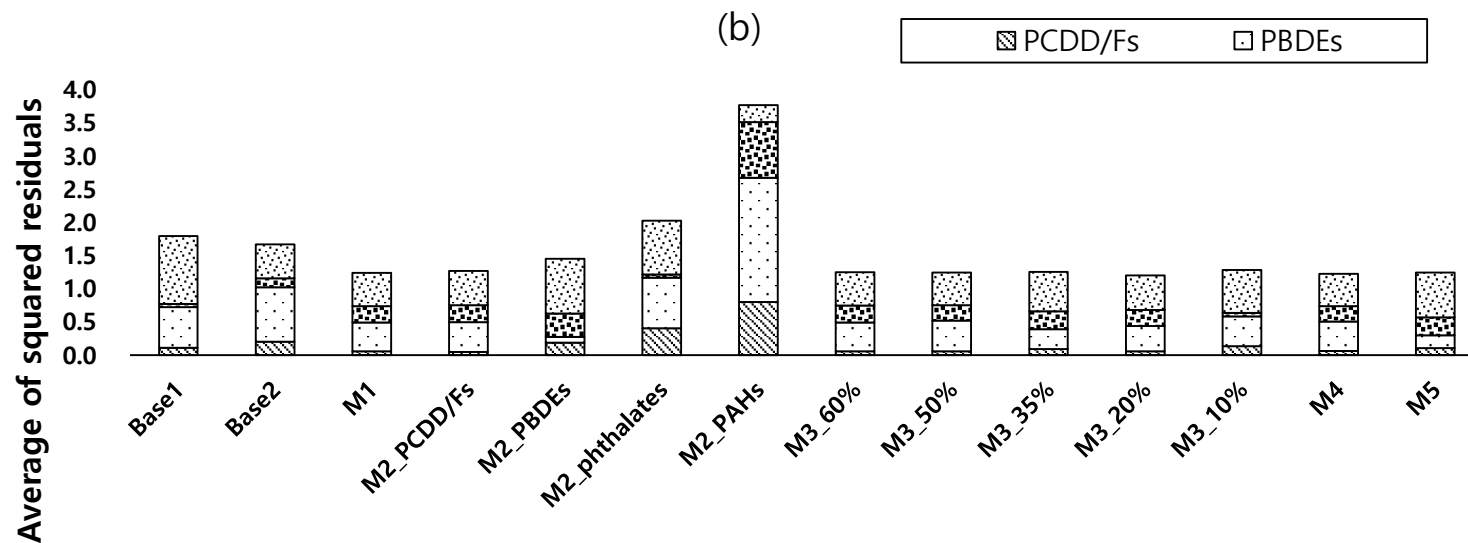
주목할 점은 M2와 같이 국부적인 특정 물질그룹만 최적화에 사용하는 경우에는 SSR은 오히려 증가하여 모형 예측력은 크게 악화 될 수 있다(Fig. 4-2(a)). M2의 방법은 해당 물질그룹에 대한 SSR은 가장 작게 감소시키지만 다른 물질그룹에 대해서는 오히려 SSR을 증가시킨다. 그래서 결과적으로 총 SSR은 증가할 수 있다. 특히, M2_PAHs에서 최적화전(Base2) SSR에 비해 PAHs는 49.8% 감소하였지만, PCDD/Fs, PBDEs 그리고 phthalates는 각각 298.1%, 127.5% 그리고 513.2%

증가하여, 총 SSR이 가장 컸다. 그리고 M2_PAHs를 제외한 모든 방법에서 총 SSR의 가장 큰 비율을 차지하는 물질도 PAHs였다. 이러한 경향은 물질그룹별 평가 물질 및 매체쌍의 개수를 고려한 잔차제곱값들의 평균값에서도 비슷한 경향을 보이고 있다(Fig. 4-2(b)). M2를 제외한 모든 방법에서 총 SSR 중 물질그룹별 차지하는 비율은 대체로 PAHs > PBDEs > phthalates > PCDD/Fs 순이다. 이러한 순서는 각 물질그룹별로 전국 대푯값을 산정하기 위해 사용된 raw 데이터의 측정 지점 및 관측값 데이터의 개수와 반대이다(Table 1-3과 Table A2). 이는 아무래도 전국 대푯값을 산정할 때 측정 지점 및 관측 데이터의 개수가 적을수록 전국 공간적 범위의 상대농도 수준을 잘 대표하지 못할 가능성이 커진다는 한계 때문으로 추정된다. 또한 해당 물질그룹의 상대농도 수준과 분포도 영향을 미치는 것으로 추정된다. 앞서 제 2장에서 평가된 물질그룹별 상대농도의 수준 비교에서 PAHs는 상대적으로 낮고 PBDEs는 상대적으로 높았다. 반면, PCDD/Fs와 phthalates는 전반적으로 다른 물질그룹에 비해 높거나 낮지 않았으며 PCDD/Fs의 경우에는 상대농도 수준들의 분포도 넓었다. 이러한 상대농도 수준의 영향은 왜도의 평가에서도 확인된다(Fig 4-2(c)). M2_PBDEs, M2_PAHs, M3_35% and M5의 왜도는 최적화전(Base2)에 비해 현저하게 악화되었다. 특히 M2_PBDEs의 결과는 평균적으로 모형

예측이 과평가, M2_PAHs는 반대로 저평가 되고 있다. 이는 각각 최적화에 사용된 PBDEs의 상대농도 수준이 다른 물질그룹들의 상대농도 수준에 비해 전반적으로 높고, PAHs는 이와 반대로 전반적으로 낮기 때문으로 보인다. 전체적인 왜도의 결과는 최적화를 위해 물성 영역을 고려하고 많은 데이터가 사용될수록 예측이 덜 편향되는 경향을 보여준다. AR은 M2_PAHs를 제외한 모든 방법에서 감소하였다.

종합해보면, 방법 중 M1, M2_PCDD/Fs, M3 (단, M3_35% 제외) 그리고 M4는 SSR, AR, 그리고 왜도에 대해 모두 개선되거나 최소한 악화되지 않았다.





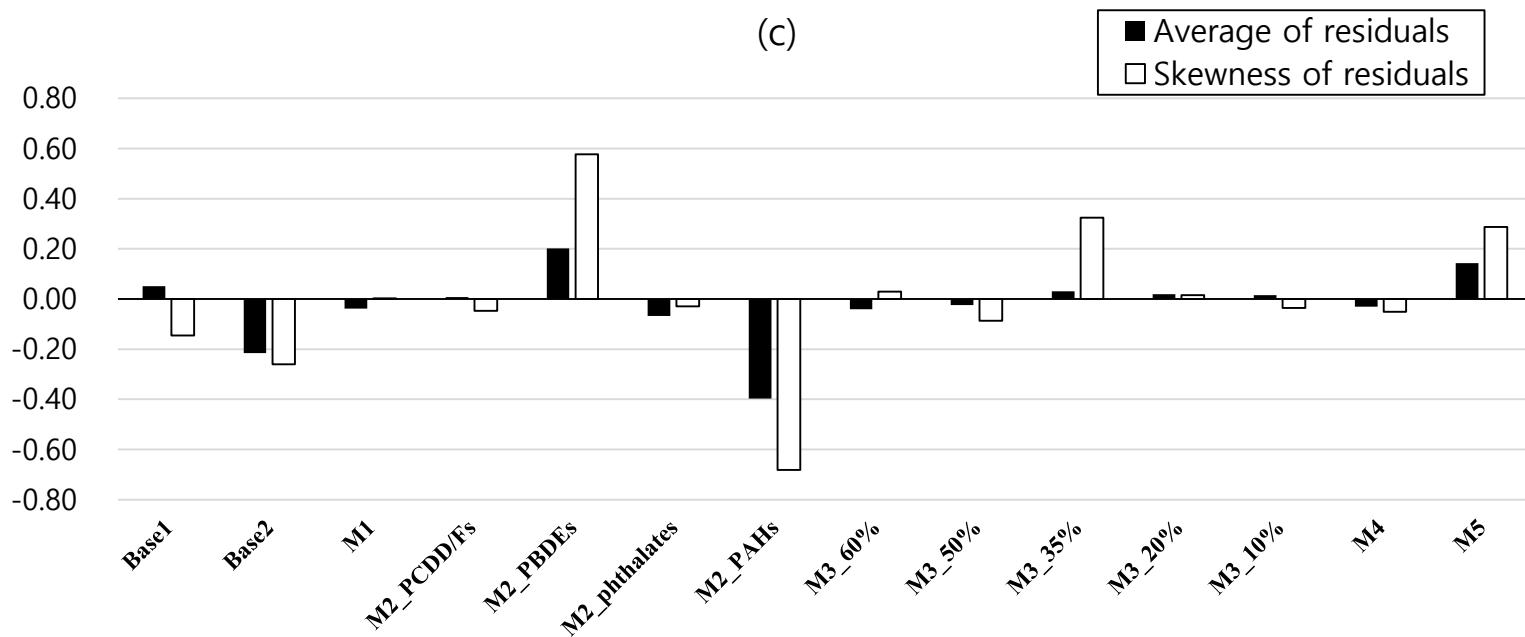


Fig. 4-2. Optimization performance: (a) sum of squared residuals (b) average of squared residuals and (c) average and skewness of residuals. Base and M denote "before optimization" and monitoring data selection method, respectively.

Table 4-3. Statistical significance (*p* value) of the difference between the data selection methods in individual squared residuals

	Base2	M1	M2_PCDD/Fs	M2_PBDEs	M2_phthalates	M2_PAHs	M3_60%	M3_50%	M3_35%	M3_20%	M3_10%	M4
M1	0.046											
M2_PCDD/Fs	0.152	0.553										
M2_PBDEs	0.333	0.095	0.898									
M2_phthalates	0.030	0.000	0.006	0.065								
M2_PAHs	0.021	0.002	0.014	0.060	0.738							
M3_60%	0.050	0.442	0.534	0.159	0.001	0.002						
M3_50%	0.030	0.604	0.055	0.100	0.000	0.002	0.688					
M3_35%	0.154	0.168	0.308	0.043	0.004	0.005	0.433	0.661				
M3_20%	0.043	0.811	0.177	0.019	0.001	0.003	0.583	0.416	0.125			
M3_10%	0.207	0.003	0.177	0.515	0.009	0.023	0.003	0.005	0.077	0.002		
M4	0.031	0.683	0.194	0.116	0.001	0.001	0.451	0.834	0.326	0.352	0.004	
M5	0.252	0.348	0.794	0.006	0.008	0.018	0.408	0.304	0.367	0.098	0.403	0.298

Only Wilcoxon signed-rank test ($\alpha = 0.05$) was used because no data was of normal distribution.

상관계수는 관측값들에 대한 예측 추세의 정도를 나타내는 지표로써 Table 4-4에 나타내었다. 전반적으로 M2_PCDD/Fs and M2_PAHs를 제외한 모든 방법들이 각 5개 매체쌍별로 비슷한 상관계수를 보여주고 있으며 이것은 최적화전(Base2)에 비해서는 다소 높았다. 공통적으로 $C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$ 의 상관계수가 다른 매체쌍들에 비해 가장 낮았다. 이것은 $C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$ 와 물질들의 물리화학적 특성과의 상관관계에서 PAHs는 다른 물질그룹과 달리 음의 상관관계를 나타내고 있기 때문이다. 데이터 선정 방법별 모형 예측력의 변화를 Table 4-5에 정리하였다. 방법들 중에서 M1, M3 (M3_35% 제외), 그리고 M4는 다른 방법들에 비해 SSR, AR, skewness 그리고 상관계수가 모두 개선되었다. 이 3가지 방법 간 결과에 대해서는 유의한 차이가 없었다(M3_10% 제외). 그런데 M1은 사용 데이터에 있어서 경제적이지 못하며 최적화 이후 모형 평가를 위한 독립적인 데이터 세트가 더 이상 남아있지 못한다. M4는 모니터링 화학물질의 수가 M3에 비해 많다는 실질적인 단점을 가지고 있으며, 절반으로 감소된 데이터는 적절한 대푯값이 선정되지 못할 경우(M5 case)에는 예측력이 악화될 수 있다. 반면, M3는 물성 영역을 골고루 반영하는 경우 M1과 비슷한 수준의 예측력을 보여주고 있으며 특히 최적화를 위한 화학물질의 수가 줄어들어도 SSR은 약간 증가하였지만 큰 차이를 보이지는 않았다. 따라서, 종합적으로 볼 때

다매체동태모형의 최적화를 위해서는 M3와 같이 화학물질의 수는 대상물질들의 특성을 고려하여 적절히 줄이면서 관측 데이터는 측정 지점과 기간을 고려 충분히 확보하는 것이 효율적이면서도 모형의 불확실성을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 새로운 화학물질의 관측값 데이터를 생산함에 있어서도 이러한 로직이 적용될 수 있을 것이다. 반면 M2는 최적화에 사용되는 해당 물질그룹의 SSR에 대해서는 개선시키지만 전체 SSR 또는 다른 물질그룹을 악화시킬 수 있고, 그 외 예측력 지표들(AR, skewness, 그리고 상관계수)도 최적화전(Base2)과 비교해서 개선되지 않았다. 따라서 이러한 M2 결과들은 최적화용 데이터 선정에 있어서 최적화의 목적이 해당 물질그룹의 대해서만 평가하기 위함이 아니라면 피해야 할 방법임을 시사한다.

Table 4-4. Correlation coefficient between predicted concentration ratio and geometric mean of observed concentration ratios

Medium pair	Base2	M1	M2_PCDD/Fs	M2_PBDEs	M2_phthalates	M2_PAHs	M3_60%	M3_50%	M3_35%	M3_20%	M3_10%	M4	M5
Cwater/Cair	0.06	0.20	0.22	0.32	0.36	-0.42	0.18	0.21	0.07	0.25	0.11	0.22	0.33
	(0.865)	(0.580)	(0.538)	(0.371)	(0.304)	(0.229)	(0.618)	(0.568)	(0.837)	(0.491)	(0.752)	(0.535)	(0.350)
Csoil/Cair	0.67	0.68	0.69	0.71	0.64	0.52	0.69	0.68	0.72	0.67	0.69	0.67	0.68
	(0.024)	(0.021)	(0.020)	(0.015)	(0.034)	(0.101)	(0.020)	(0.021)	(0.013)	(0.025)	(0.020)	(0.023)	(0.022)
Csed/Csoil	0.60	0.73	0.22	0.72	0.69	0.56	0.71	0.72	0.72	0.77	0.53	0.73	0.75
	(0.041)	(0.007)	(0.493)	(0.009)	(0.012)	(0.057)	(0.010)	(0.008)	(0.008)	(0.004)	(0.077)	(0.007)	(0.005)
Cwater/Csoil	0.77	0.79	0.76	0.81	0.90	0.71	0.79	0.79	0.78	0.80	0.81	0.79	0.83
	(0.002)	(0.001)	(0.003)	(0.001)	(0.000)	(0.007)	(0.001)	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.001)	(0.001)	(0.000)
Csed/Cwater	0.64	0.69	0.68	0.68	0.78	0.61	0.69	0.68	0.66	0.67	0.69	0.69	0.69
	(0.013)	(0.006)	(0.007)	(0.008)	(0.001)	(0.021)	(0.006)	(0.008)	(0.009)	(0.008)	(0.006)	(0.007)	(0.007)

Numbers in the parentheses denote the p -value ($\alpha = 0.05$).

Table 4-5. Summary of performance change after optimization

Performance		M1	M2_PCDD/Fs	M2_PBDEs	M2_phthalates	M2_PAHs	M3_60%	M3_50%	M3_35%	M3_20%	M3_10%	M4	M5
Bias (Sum of squared residuals), %		-22.8	-21.1	+3.8	+35.4	+87.8	-22.4	-23.4	-17.3	-23.8	-11.2	-23.9	-13.4
 Average of residuals , %		-82.2	-96.6	-6.2	-68.6	+84.5	-81.1	-88.7	-85.9	-91.1	-93.1	-85.5	-33.6
 Skewness , %		-99.1	-81.9	+121.6	-88.8	+162.1	-88.6	-66.6	+24.6	-94.2	-86.2	-80.1	+10.1
Correlation between prediction and observation (ΔCorrelation Coefficient)	C_{water}/C_{air}	+0.14	+0.16	+0.26	+0.30	+0.36	+0.12	+0.14	+0.01	+0.19	+0.05	+0.16	+0.27
	C_{soil}/C_{air}	0.01	0.02	+0.04	-0.03	-0.15	+0.02	+0.01	+0.05	0.00	+0.02	+0.01	+0.01
	C_{sed}/C_{soil}	+0.14	-0.38	+0.12	+0.10	-0.03	+0.11	+0.12	+0.13	+0.17	-0.07	+0.14	+0.16
	C_{water}/C_{soil}	+0.02	-0.02	+0.04	+0.13	-0.07	+0.01	+0.02	0.00	+0.03	+0.04	+0.02	+0.06
	C_{sed}/C_{water}	+0.05	+0.04	+0.03	+0.14	-0.03	+0.05	+0.03	+0.02	+0.03	+0.05	+0.04	+0.04

Numbers for bias, | average of residuals |, and | skewness | are percent change after optimization.

Δ Correlation Coefficient = Correlation coefficient after optimization - Correlation coefficient before optimization

4.2.3 최적화된 모형의 예측력 및 불확실성 평가 (상대농도를 중심으로)

M3_50%의 방법을 통해 최적화된 모형을 가지고 모형 예측력을 세부적으로 평가하였다. 물질별 5개 매체쌍에 대한 관측값과 모형값을 각각 Fig. 4-3에 1:1로 나타내었다. 모형값과 관측값의 차이가 30배를 넘는 물질들은 그 이름을 함께 나타내었다.

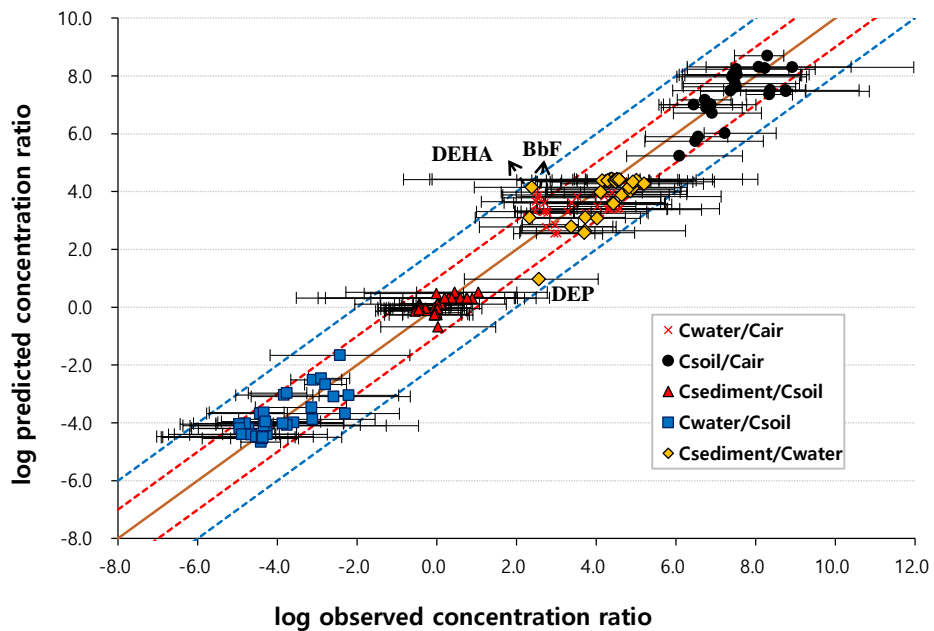


Fig. 4-3. Predicted concentration ratio versus geometric mean of observed concentration ratios. Error bar denotes the range. Red and blue dotted lines indicate deviation of factors of 10 and 100 from the diagonal, respectively.

$C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$: DEP, TCDD, 그리고 BDE 209를 제외하고 나머지 모두 모형 예측 상대농도($PCR_{\text{soil/air}}$)는 관측 상대농도($OCR_{\text{soil/air}}$)의 범위에 포함되었다. 관측 상대농도의 기하평균값과 비교하면, 대부분 10배 이내로 일치하였다. DEP, BDE 100 그리고 BDE 154는 각각 약 16.1, 19.8 그리고 18.5배 저평가되고 있다. $OCR_{\text{soil/air}}$ 의 기하평균과 $PCR_{\text{soil/air}}$ 의 상관계수는 0.70로 높지만, DEP, FL, PH and AN 상대적으로 낮은 분자량을 가진 PAHs (light PAHs; LPAHs), TCDD 그리고 PBDEs는 저평가되는 경향을 보이며, FLR부터 BPE같이 상대적으로 높은 분자량을 가진 PAHs (heavy PAHs; HPAHs)들은 과평가되는 경향을 보였다. LPAHs, DEP 그리고 TCDD의 저평가는 Fig. 5-3에서처럼 모형 내 사용되는 Junge equation (Junge, 1977)이 증기압이 높은 저분자량 물질들에 대해 입자상의 비율을 관측값에 비해 저평가하고 있기 때문이다. 입자상 비율의 저평가는 대기로부터의 입자상 침적을 저평가 하고 이는 관측값보다 토양 농도는 작게 반면 대기 농도는 높게 예측하도록 한다. 그 결과로써 $C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$ 는 저평가 된다. 반면 HPAHs가 과평가되는 이유는 대기로부터의 습식 침적이 과계상되고 있기 때문이다. 대기로부터의 습식침적은 대기 입자상에 흡착되는 화학물질들을 토양으로 이동시키는 가장 주요한 과정이다(Schröder et al., 1997). 모형 내 연속적인 강우 조건의 사용도 대기로부터의 습식 침적 플럭스(flux)를 과계상하는

경향이 있으며, 결과적으로 대기농도의 저평가와 토양 농도의 과평가로 귀결된다(Hertwich, 2001; Jolliet and Hauschild, 2005). PBDEs의 저평가는 Palm 등(2002)의 연구와 일치한다. 그들은 4개 매체에 대한 PBDEs (BDE 49, pentaBDE 그리고 decaBDE) 예측농도는 관측값들에 비해 저평가하며, 이러한 차이는 대기에서보다 수체와 토양에서 더 크다고 보고했다.

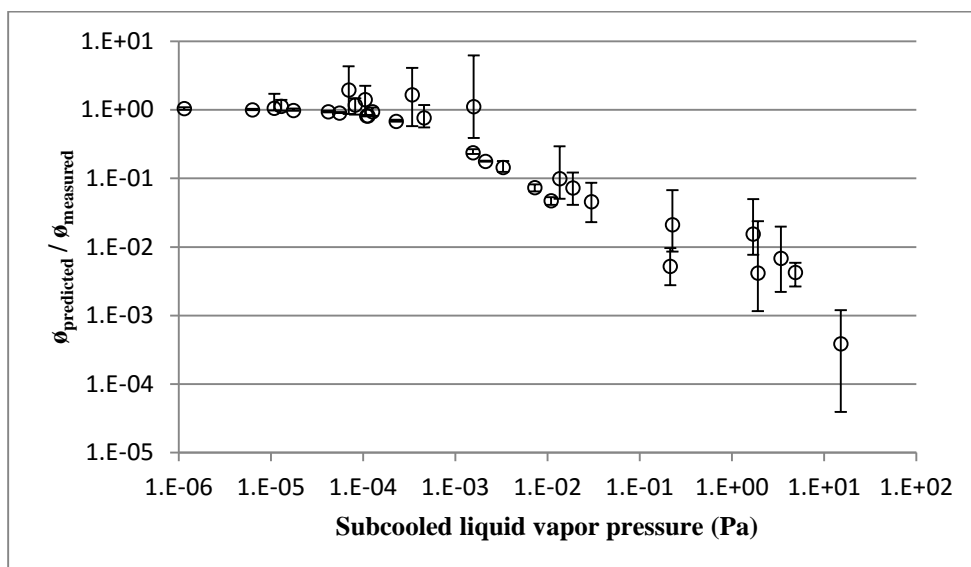


Fig. 4-4. Predicted particulate phase fractions in air by Junge equation as compared to observed ones (NIER,2002c,2003c,2004c,2005c; Han et al., 2006; Park et al., 2002; Chen et al., 2011; Cincinelli et al., 2014; Park and Kim, 2002). ϕ denotes the particle phase fraction of chemical in air.

C_{Water}/C_{Air}: CH, BbF, 그리고 BDE 99를 제외하고 나머지 모두 모형 예측 상대농도(PCRS_{soil/air})는 관측 상대농도(OCR_{Ssoil/air})의 범위에 포함되었다.

관측 상대농도의 기하평균값과 비교하면, 대부분 10배 이내로 일치하였다. BbF, BkF, BaP, IP, BDE 99, BDE 153 그리고 BDE 183은 각각 약 30.3, 20.4, 17.9, 14.4, 15.5, 15 그리고 10.5배로 PAHs는 과평가, PBDEs는 저평가되고 있다. phthalates (DEHP 제외), LPAHs (AC~AN) 그리고 PBDEs는 저평가되는 경향이, HPAHs(FLR~BPE)은 과평가되는 경향이 있다. 이는 C_{soil}/C_{air}에서 설명한 과평가-저평가 이유와 동일하다.

C_{Sediment}/C_{Soil}: 모든 모형 예측 상대농도(PCRS_{soil/air})는 관측 상대농도(OCR_{Ssoil/air})의 범위에 포함되었다. 관측 상대농도의 기하평균값과 비교하면, 모두 10배 이내로 일치하였다. 관측값과 모형값의 차이가 적음에도 관측값과 모형값의 상관계수는 0.59로 높지는 않았는데 이는 물질그룹 간 그리고 물질그룹 내 물질들 간 관측값들의 수준의 변이가 크지 않기 때문이다.

C_{Water}/C_{Soil}: BBP, PH, AN, FLR, PY 그리고 CH를 제외하고 나머지 모두 모형 예측 상대농도(PCRS_{soil/air})는 관측 상대농도(OCR_{Ssoil/air})의 범위에 포함되었다. 관측 상대농도의 기하평균값과 비교하면, 약 24.1배 저평가되는 DEHA를 제외하고는 모두 10배 이내로 일치하였다. 관측값과 모형값의 상관계수는 0.75로 관측값의 추세를 잘 예측하고 있다.

$C_{\text{Sediment}}/C_{\text{Water}}$: BBP와 DEHA를 제외하고 나머지 모두 모형 예측 상대농도($PCR_{\text{Soil/air}}$)는 관측 상대농도($OCR_{\text{Soil/air}}$)의 범위에 포함되었다. 관측 상대농도의 기하평균값과 비교하면, 약 38.9배 저평가되는 DEP와 58.2배 과평가되는 DEHA를 제외하고는 모두 10배 이내로 일치하였다. 관측값과 모형값의 상관계수는 0.65로 대체로 관측값의 추세를 잘 예측하고 있다.

5개 매체쌍에 대한 결과들을 종합해보면 관측값과 모형 예측값의 차이가 3, 10, 30배 이내의 비율은 각각 54.5%, 90.4% 그리고 98.1%이다. 최적화전에 비해서는 관측값과의 차이(SSR)를 약 40% 정도 감소시켰으며, 이는 물질별, 매체쌍별 모든 case에 대해 평균적으로 약 4.3배의 차이를 약 2.4배의 차이로 개선된 효과이다. 최적화된 모형의 사용측면에서 관측값과 모형 예측값의 차이를 최소화하는 것뿐만 아니라 높은 차이를 발생하는 case를 줄이는 것도 중요하다. 그러한 점에서 최적화 전 30배 이상의 차이를 나타내는 경우가 총 12번에서 최적화 이후 3번으로 줄었다. 이 3번에 해당되는 경우는 $C_{\text{Sediment}}/C_{\text{Water}}$ 에서 DEP와 DEHA 그리고 $C_{\text{Soil}}/C_{\text{Air}}$ 에서 BbF이다.

4.2.4 최적화된 모형의 예측력 및 불확실성 평가 (농도를 중심으로)

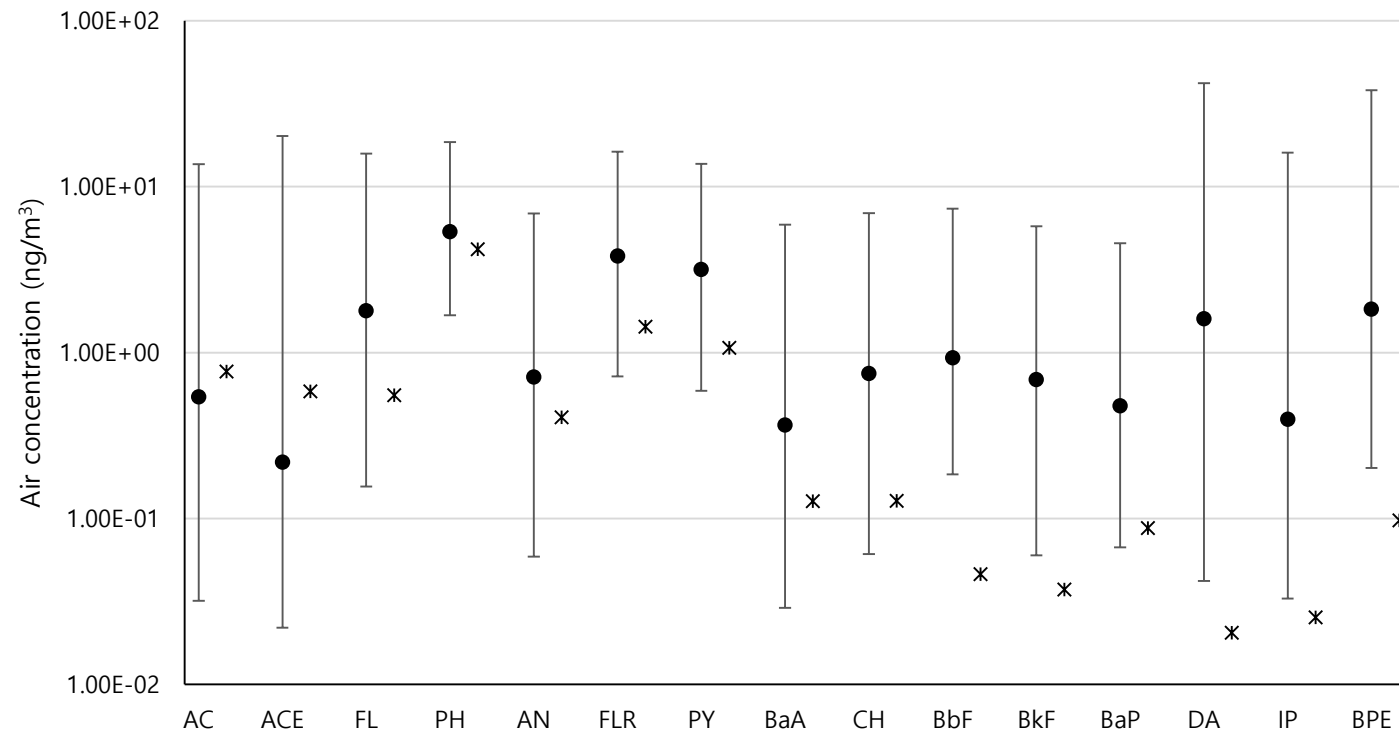
앞서 상대농도를 이용한 방법을 통해 최적화 및 모형 예측력을 평가하였지만, 화평법에서 최종 이용되는 것은 매체별 농도값이기 때문에 실제 배출량을 반영한 농도 예측력 평가는 반드시 필요한 사항이다. 그러나, 배출량 정보의 부재 및 불확실성으로 인해 매체별 농도에 대한 평가는 매우 제한될 수 밖에 없다. 이러한 점에서 본 연구에서는 상대적으로 신뢰성 있는 배출량 정보가 있으면서 오염도 데이터를 확인 할 수 있는 일부 물질들에 대해서만 농도에 대한 예측력 평가를 할 수 있었다.

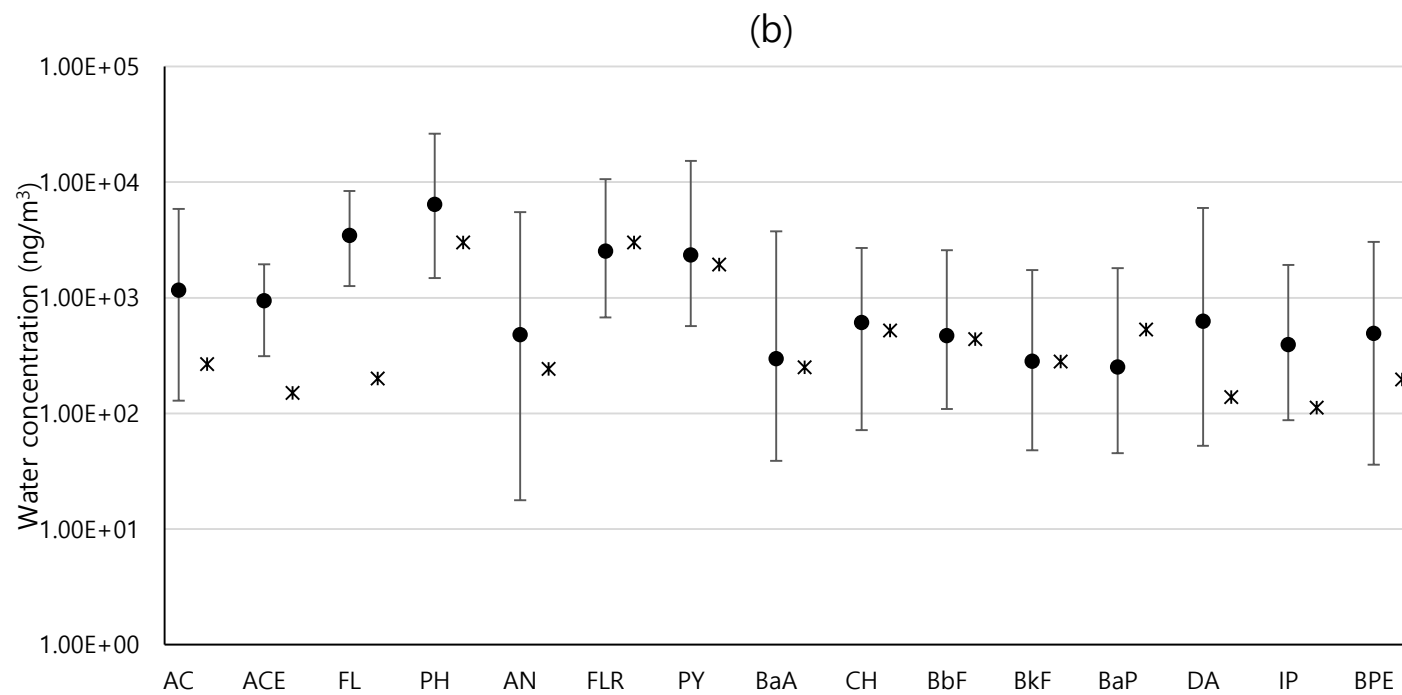
4.2.4.1 PAHs

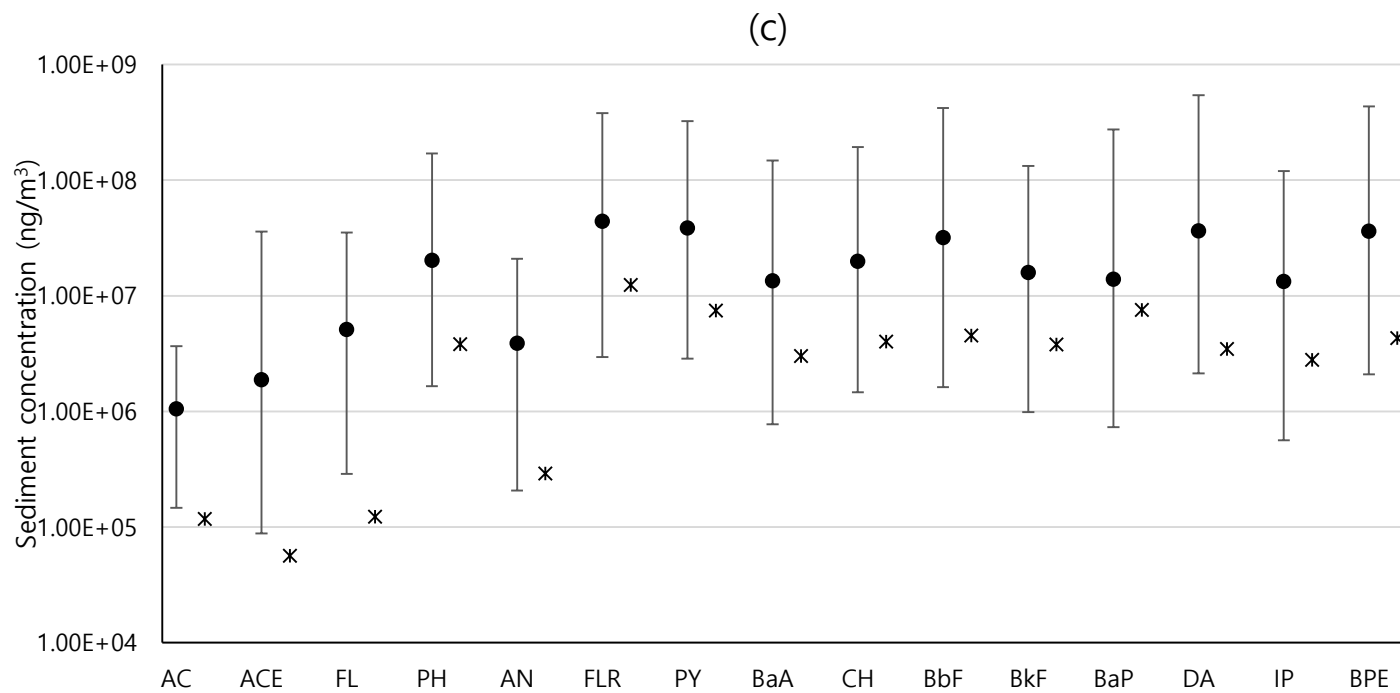
Zhang과 Tao(2009)는 한국을 포함한 전세계 각국의 2004년도 PAHs의 배출량을 추정하였다. 이러한 배출량 정보를 이용하여 M3_50%로 최적화된 모형의 예측력을 농도에 대해서도 평가하였으며, 결과는 4개 매체에 대해 Fig. 4-5에 나타내었다. 물질별, 매체별 모형 예측 농도는 대기에서 BbF, BkF, DA, IP 그리고 BPE, 수체에서 ACE와 FL, 저토에서 AC, ACE 그리고 FL, 토양에서 AC, ACE, PH, AN, 그리고 CH를 제외하고는 대부분은 관측 농도의 범위에 포함되었다. 전체적으로

관측값과 모형 예측값의 차이가 3, 10 그리고 30배 이내의 비율은 각각 30%, 66.7% 그리고 90%이다. 모형값과 관측값의 차이가 가장 큰 것은 대기에서 DA로 모형 예측이 78배 저평가 되었다. 관측값과 모형값의 상관계수는 대기, 수체, 저토 그리고 토양 각각 0.85, 0.75 0.78 그리고 0.65로 관측값들의 추세를 잘 예측하고 있는 것으로 보인다. 다만, 4개 매체 모두 대부분의 PAHs 물질들에 대해서 예측은 저평가되고 있다. 이러한 이유는 (1) 입력 배출량이 실제 배출량에 비해 저평가 되었기 때문이거나, (2) 관측값이 상대적으로 고농도 지역 위주로 측정되어 충분히 전국을 대표하지 못하기 때문이거나, (3) 배출원을 평가 전 지역으로 분산시켜 예측 농도를 산출하는 원박스 정상상태 모형의 특성 때문이거나 또는 이 세 가지 모두 복합적으로 작용되었기 때문일 수도 있다. 다만, 모형 예측이 모든 매체에서 전반적으로 저평가 되고 있는 가운데, 대기에서는 상대적으로 무거운 PAHs가, 수체, 저토 그리고 토양에서는 상대적으로 가벼운 PAHs가 더 큰 저평가 경향을 나타내고 있다. 이는 상대농도를 통한 평가 결과와 일치한다.

(a)







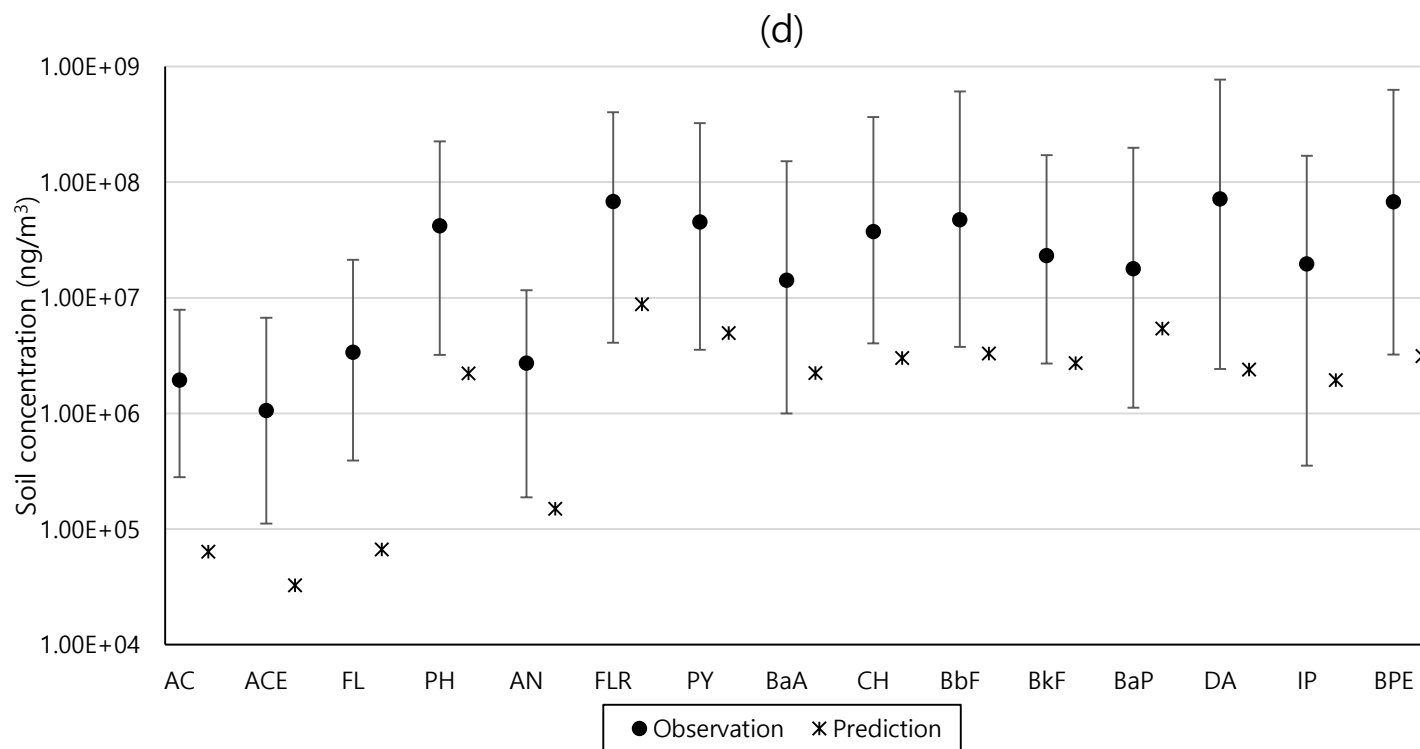


Fig. 4-5. Optimization performance on concentration: (a) air concentration, (b) water concentration, (c) sediment concentration, and (d) soil concentration. Error bar denotes the range. The prediction is result of applying the emission of year 2004.

4.2.4.2 이산화질소(NO_2)

이산화질소는 그 자체로 사람에게 유해할 뿐만 아니라 광화학반응을 통해 2차 오염물질인 오존과 광화학스모그를 생성하여 도시 대기오염의 주요인이 되기 때문에 국가적으로 대기 환경 관리대상 오염물질로 관리되고 있다(MOE, 2015a). 다매체동태모형의 예측력 평가에 있어서 이산화질소를 평가 대상물질로 선정하는 것은 여러 매체 중 대기에 대해서만 오염도 확인이 가능한 점과 본 다매체동태모형이 이산화질소의 화학적 변화를 고려하여 개발된 것이 아니라는 점에서 한계를 가지고 있다. 그러나, 상대적으로 배출량 및 대기 오염도에 대한 신뢰성 있는 데이터를 확인 할 수 있고 최적화 평가에 포함되지 않은 새로운 물질을 대상으로도 모형의 예측력 평가를 확장한다는 측면에서 이산화질소는 다매체동태모형의 예측력 평가에 유용하다. 또한, 국내 환경영향평가의 이산화질소 대기 농도 예측시 일반적으로 사용되는 가우시안 모형도 화학적 변화 기작은 반영하지 않고 있으며 사업장 위주의 국지적인 평가에만 적용되고 있다(KEI, 2005). 따라서 이러한 가우시안 모형보다는 본 다매체동태모형이 대기에서의 이동, 습식·건식 침적, 확산을 포함한 주요 기작들이 더 세부적으로 반영되고 있다는 점, 국가 전역에 대한 예측이 가능하다는 점, 그리고 스크리닝 수준에서의 평가라는 점에서

다매체동태모형을 통한 이산화질소의 대기 농도 예측 결과는 모형의 평가뿐만 아니라 이산화질소 대기 농도를 관리하는 데에도 유용하다.

이산화질소의 대기 오염도는 1999 년도부터 전국 측정소를 통해 월별로 집계되고 있으며 이에 대한 통계 수치들은 대기환경일보를 통해 확인할 수 있다(<http://m.me.go.kr/home/web/index.do?menuId=125>). 연간 국내 배출량은 1999 년부터 질소산화물(NO_x)로 집계되고 있다(<http://stat.me.go.kr/>). 질소산화물은 일산화질소(NO)와 이산화질소(NO_2)의 합으로 정의되며 이중 90% 이상이 일산화질소가 차지한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 다만, 일산화질소는 오존 또는 VOCs 와의 산화반응을 통해 대부분 이산화질소로 전환되기 때문에(Atkinson, 2000), 환경영향평가때 이산화질소 예측 연평균 농도는 질소산화물 배출량의 100% 또는 75%가 이산화질소로 전환되는 것으로 가정하여 평가하고 있다(KEI, 2015). 본 연구에서도 이러한 전환율을 반영하였다. 이때 질소산화물 배출량은 2004 년부터 2013 년 기간 중 최대 배출량, 최소 배출량 그리고 기하평균값을 각각 적용하였다. Figs 4-6 와 4-7 에 질소산화물의 연도별 연간 배출량과 이산화질소의 전국 대기 오염도 수준에 대해 기하평균값으로 각각 나타내었다. 배출량 및 대기 오염도 수준은 2004 년부터 2013 년 까지 대체로 감소 경향을 보이고 있으나 그 차이는 크지 않았다.

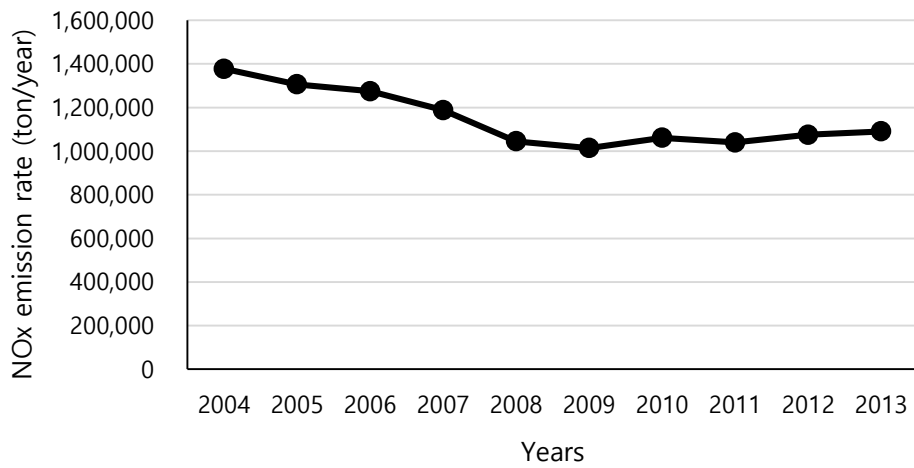


Fig. 4-6. NOx emission rate (ton/year).



Fig. 4-7. Observed concentration value of NO₂ in air from 2004 to 2013.

전환율 100%와 75%에 대한 모형 예측 결과를 각각 P_100% 그리고 P_75%로 표기하였으며 관측값 수준과 함께 Fig. 4-8 에 나타내었다. 2004 년부터 2013 년까지 전국 이산화질소 오염도 기하평균 값은 $3.79\text{E}-05 \text{ g/m}^3$, 모형 예측값은 전환율 100% 적용시 $1.93\text{E}-05 \text{ g/m}^3$, 75% 적용시 $1.45\text{E}-05 \text{ g/m}^3$ 로 각각 관측값에 비해 2 배 그리고 2.5 배 저평가 되고 있다. 다만, 관측값의 95%의 신뢰구간에는 모두 포함되었다. 모형 예측값이 저평가 되는 이유는 관측값은 지표에 가까운 곳에서 측정이 되고 지표로부터 멀어질수록 오염도 수준은 감소하지만, 모형에서는 측정 지점의 높이 고려 없이 대기의 수직적 범위가 1000 m로 반영되기 때문인 것으로 추정된다.

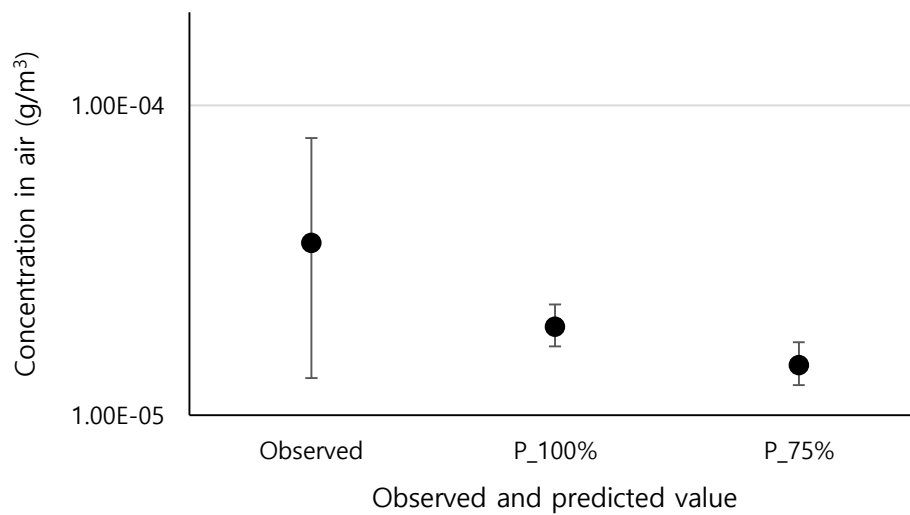


Fig. 4-8. Observed vs. predicted concentration value of NO₂ in air. Error bars denote 95% interval and range. Closed circles denote geometric mean.

4.2.5 정상상태 모형에서의 간헐적인 강우조건 반영

매개변수의 최적화를 통해 모형의 예측값들은 상대농도와 농도 평가 모두 대체로 관측값의 범위에 포함되고 거의 대부분 30 배 이내로 일치하였다. 다만, 모형 내 연속적인 강우 조건으로 인해 입자상 비율이 큰 물질들에 대해 대기로부터의 습식 침적 플럭스(flux)를 과계상함으로 추세 평가에 있어서도 상대적으로 무거운 물질들에 대해 대기 농도에서는 저평가 되고 수체와 토양 농도에 대해서는 과평가 되는 것을 확인하였다. 이러한 연속적인 강우 조건은 현실 상황과도 괴리가 있으며, 매개변수의 최적화를 통해 보완하기에는 한계가 있다. 따라서 수식에 대한 직접적인 개선이 요구되는 부분이다.

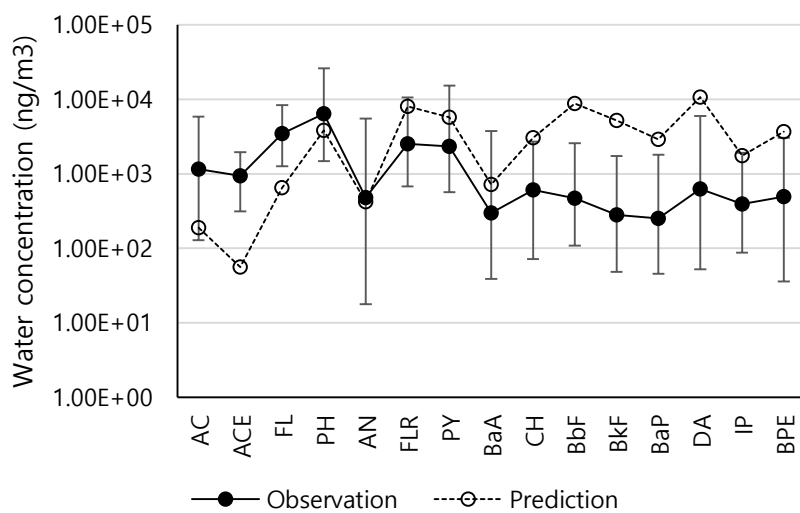
본 연구에서는 건식침적과 습식침적의 플럭스에 대해 각각 연중 비강우 시간과 강우 시간에 대한 비율을 가중 평균함으로써 간헐적인 강우조건을 정상상태 다매체동태모형에 반영하였다(Jolliet and Hauschild, 2005). 평년(1981 년 ~ 2010 년) 기간 평균 연중 강우 계속 시간은 796 시간으로 연중 비강우 시간과 강우 시간에 대한 비율은 각각 90.9%와 9.1%으로 정하였다(Korea Meteorological Administration, <http://www.kma.go.kr/>).

기존의 연속적인 강우 조건의 결과와 새롭게 반영된 간헐적인 강우 조건에서의 결과를 PAHs 대상으로 비교하였다. 이때 배출량의 불확실성을 배제하고 강우 조건에 따른 대기로부터 지표로의 침적의 차이를 중점으로 비교하기 위해서 PAHs 각 물질들에 대한 배출량을 임의 조정하여 모형의 대기 농도 예측값이 관측값 농도의 수준과 일치하도록 하였다. 즉, 대기 농도에 대해서는 모형값과 관측값이 일치하는 조건에서 나머지 매체들에 대해 강우 조건에 따른 각각의 결과를 비교 평가하였다.

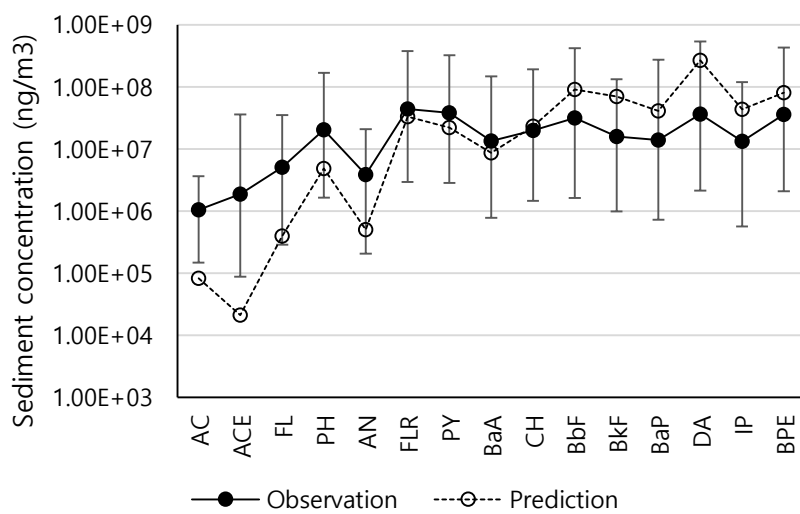
수체, 저토 그리고 토양 농도에 대한 기존의 연속적 강우 조건에서의 결과는 Fig. 4-9 에, 간헐적인 강우 조건에 의한 결과는 Fig. 4-10 에 각각 나타내었다. 연속적인 강우 조건에서는 가벼운 PAHs 는 모형이 저평가, 무거운 PAHs 에 대해서는 과평가되고 있다. 특히 수체에서는 이러한 경향이 두드러진다. 간헐적인 강우 조건에서는 연속적인 강우 조건의 결과들과 비교해서 상대적으로 가벼운 물질들에 대한 변화는 적고 상대적으로 무거운 물질들에 대해서는 수체, 저토, 토양 모두 대체로 모형값이 감소되었다. 이는 상대적으로 가벼운 PAHs 는 입자상 비율이 적기 때문에 강우 조건의 변화에 따른 영향이 적지만, 상대적으로 무거운 PAHs 는 입자상 비율이 크기 때문에 강우 조건의 변화(습식 침적의 감소)에 따른 영향을 더 받는 것으로 보인다. 물질에 따른

관측값과 모형값의 매체별 상관계수는 연속적인 강우 조건에서는 수체 0.02, 저토 0.53, 토양 0.64 에서 간헐적인 강우 조건에서는 수체 0.67, 저토 0.90, 토양 0.89 로 현저하게 개선되었다. 다만 모형값과 관측값의 차이에 있어서는 연속적 강우조건에 비해 간헐적 강우 조건에서 총 SSR 은 10.9% 감소되었으나, 매체별로는 수체에서는 67.8% 감소, 저토와 토양에서는 각각 8.2% 그리고 27.1% 증가하였다.

(a)



(b)



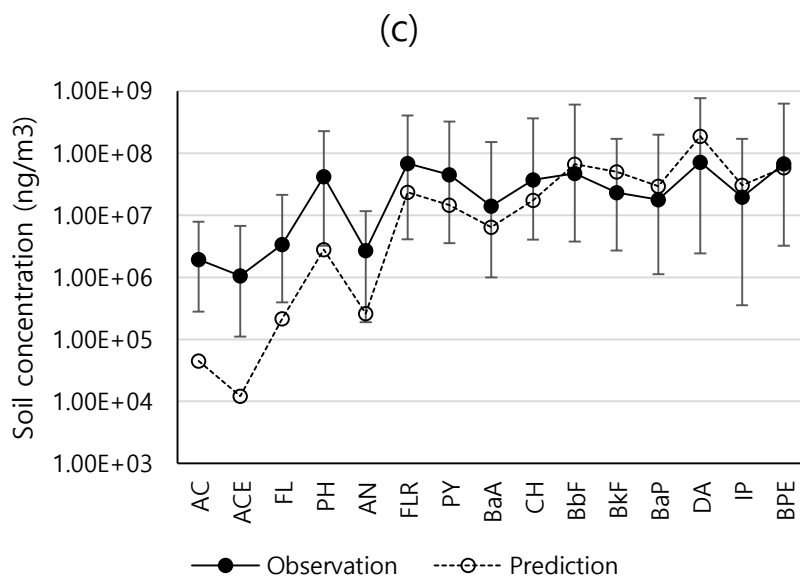
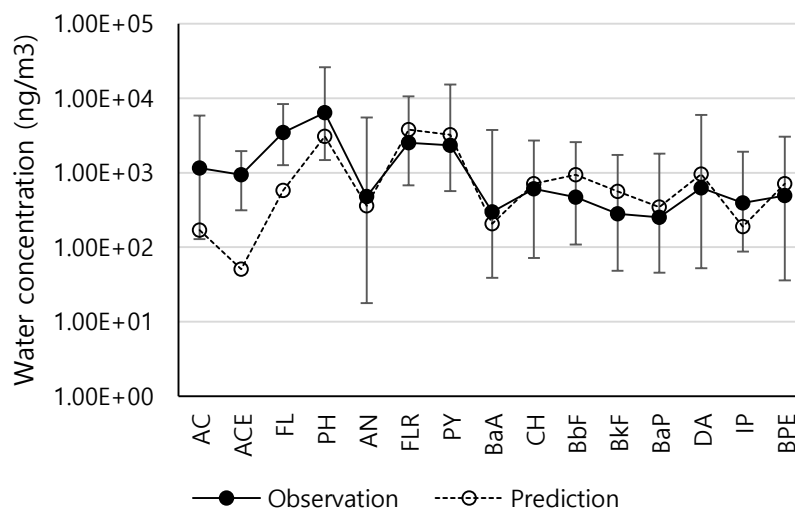
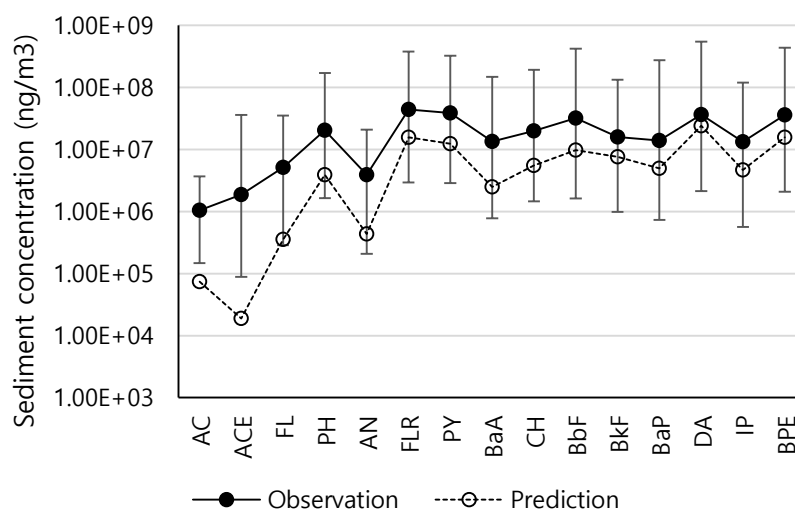


Fig. 4-9. Continuous rain condition: (a) water concentration, (b) sediment concentration, and (c) soil concentration. Error bar denotes the range.

(a)



(b)



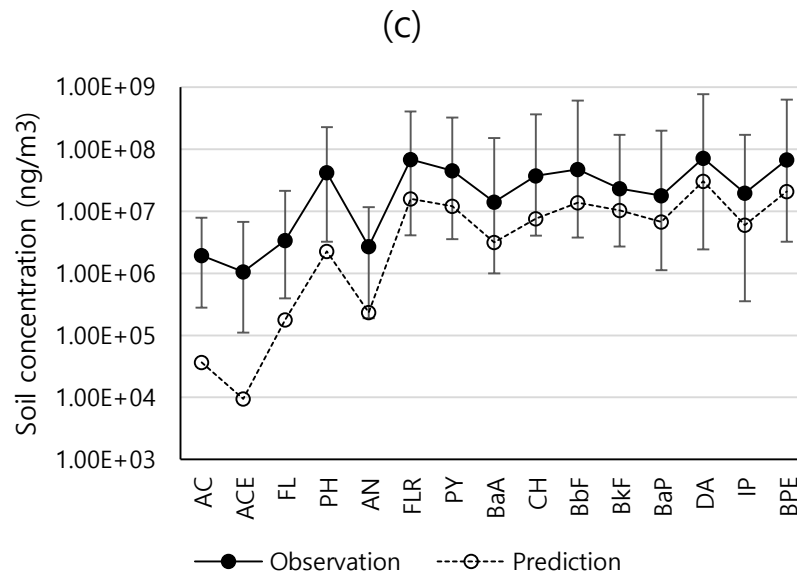


Fig. 4-10. Intermittent rain condition: (a) water concentration, (b) sediment concentration, and (c) soil concentration. Error bar denotes the range.

5 장: 결론

5.1 연구결과 요약 및 의의

국내 환경에서 오염물질들의 평형 상태는 물질별, 매체쌍별로 그리고 시·공간적으로 매우 다양하였다. 다만, 국내 장기간 상대 퓨가시티 평균값을 이용한 물질그룹별 오염물질들의 평가를 통해 오염물질에 따라서는 대기에 대해서는 수체와 토양이, 그리고 수체에 대해서는 저토가 각각 오염원으로서 작용할 수 있음을 확인하였다. 관측 농도를 이용한 퓨가시티의 비교 평가는 대상물질들의 실제 환경 오염 특성에 대한 이해 수준을 높이는데 기여할 뿐만 아니라 오염물질들의 환경 농도를 성공적으로 감소 또는 규제하기 위해서는 단순히 특정 매체에 대한 통제뿐만 아니라 인접 매체들에 대한 통합된 관리가 필요함을 제시한다.

매체쌍별 정상상태로 평가된 상대농도의 대부분은 매체쌍 각각의 매체 농도의 시간에 따른 변화가 특별한 추세 없이 산란하였기 때문에 상대농도에서도 통계적으로 시간적 추세가 없었으며, 나머지 경우는 각각의 매체 농도가 개별적으로 변화하지만 거의 비슷한 추세로 변화한 것으로 확인되었다. 상대농도 데이터의 수준에 대한 공간적 평가와

정상상태 평가를 통해 산출된 총 156개의 정상상태 상대농도 데이터 세트와 대푯값은 본 연구의 정상상태 다매체모형을 이용하여 대상물질에 대한 전국 대표 농도를 평가하기 위한 목적 및 시·공간적 범위와 일관성을 가진다. 이러한 데이터를 이용한 최적화 및 모형의 평가는 기존 모형 평가 연구들보다 한층 나아간 것이라 할 수 있다.

최적화용 데이터의 특성에 따른 모형 예측의 불확실성 평가에 있어서 사용 가능한 모든 관측값을 이용하는 경우 당연히 최적화 전과 비교해서 모형 예측력이 현저하게 개선되었다. 그러나 특정 물질그룹의 데이터만을 최적화에 이용하는 경우 해당 물질그룹에 대한 모형 예측력은 개선되지만 다른 물질그룹에 대해서는 악화되었다. 대조적으로, 관측값이 존재하는 화학물질의 개수를 줄이더라도 전체 물리화학적 특성을 반영할 수 있도록 그 범위를 고려하여 최적화에 이용하는 경우에는 전체 화학물질을 이용하는 결과와 큰 차이를 보이지 않았다.

이러한 결과는 모형의 최적화를 위해 사용되는 관측값 세트의 종류와 특성에 따라 모형 예측력이 크게 좌우되며, 심지어는 모형 예측력의 신뢰도를 떨어뜨릴 수도 있다는 것을 보여준다. 또한, 실용적인 측면에서 화학물질의 물리화학적 특성을 고려한 물질들의 선정과 모니터링이 모형의 최적화에 있어서 효율적임은 물론 최적화에 사용되지 않은 물질들을 예측할 때 불확실성을 줄일 수 있을 것을 시사한다.

최적화된 다매체동태모형은 화평법에서 다양한 물질들에 대해 선제적 평가를 통해 위해성 있는 물질의 환경으로의 유출을 최소화 하거나, 상대적으로 관리 우선순위가 높은 물질들을 선정하여 효율적으로 관리하는 데에도 활용될 수 있다. 이를 위해서는 다양한 물질들에 대한 신뢰성 있는 관측값을 이용한 모형 예측력의 신뢰성을 확인이 전제되어야 한다. 그러한 점에서 본 연구의 최적화된 모형의 대상 물질에 따른 예측력 및 불확실 정도에 대한 평가 결과들은 모형 예측의 수준을 제시할 뿐만 아니라 비슷한 물리화학적 특성을 가진 물질들에 대한 평가에 있어서도 중요한 참고가 될 수 있을 것이다. 또한 모형의 최적화와 평가를 위한 새로운 물질들에 대한 모니터링이 필요할 때도 본 연구에서의 모니터링 데이터 특성에 따른 다양한 최적화 결과들은 어떤 전략을 가지고 관측값들을 생산하는 것이 효율적인 지를 알려준다.

5.2 한계 및 향후 연구

본 연구는 크게 두 가지의 한계를 가지고 있다. 첫째 사용된 대상 물질들의 물리화학적 특성의 범위는 기존 연구들에 비해서는 비교적 넓지만, 전체 물질들의 물리화학적 특성 범위에 비하면 일부에 지나지 않는다(Fig. 5-1). 특히 Fig. 5-1의 도메인 (I)에 해당하는 물질들에

대해서는 최적화 및 모형 예측력 평가의 큰 공백으로 남아있다(도메인 (II)의 경우 해당 영역의 물질들은 드물고 적다). 둘째, 배출량 정보를 통한 농도에 대한 모형의 평가는 제한적으로 이루어졌다. 비록 상대농도를 이용한 모형의 최적화 및 평가가 이론적으로 가능하더라도 실제 배출량 조건에서의 농도에 대한 결과와 비교 평가는 다양한 물질들에 대해서 검증되어야 한다.

다행히, 도메인 (I)에 해당하는 물질들에 대한 다매체 모니터링과 배출계수를 통한 배출량 산정에 대한 연구가 시행되고 있기(MOE, 2015b; 2014) 때문에 차후에는 본 연구를 바탕으로 도메인 (I)의 영역 물질들을 포함한 그리고 배출량 정보를 이용한 평가를 할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

- Achman, D. R., Brownawell, B. J., & Zhang, L., 1996. Exchange of polychlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River Estuary. *Estuaries*, 19(4), 950. <http://doi.org/10.2307/1352310>
- Armitage, J.M., Cousins, I.T., Hauck, M., Harbers, J.V., Huijbregts, M.A.J., 2007. Empirical evaluation of spatial and non-spatial European-scale multimedia fate models: results and implications for chemical risk assessment. *J. Environ. Monit.* 9, 572. doi:10.1039/b700680b
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34(1), 2063–2101. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Bakker, J., Brandes, L.J., Hollander, H.A., Struijs, J., 2003. Validating SimpleBox_Computed Steady state Concentration Ratios_RIVM 1–106.
- Berding, V., Matthies, M., 2002. European scenarios for EUSES regional distribution model. *Environ Sci Pollut Res Int* 9, 193–198.
- Berding, V., 2000. Validation of a regional distribution model in environmental risk assessment of substances. University of Osnabrück, Germany (Doctoral dissertation, Doctoral Thesis).
- Bidleman, T. F., 1999. Atmospheric Transport and Air-Surface Exchange of Pesticides. In *Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment* (pp. 115–166). Dordrecht: Springer Netherlands. http://doi.org/10.1007/978-94-017-1536-2_6
- Bidleman, T. F and T. Harner, Sorption to aerosols, in *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals*, R.S. Boethling and D. Mackay, Eds. 2000, CRC Press, Boca Raton, FL, 233-260. [secondary reference] Cited by: Thibodeaux, L. J., Mackay, D. Eds., 2010. *Handbook of chemical mass transport in the environment*. CRC Press. [primary reference]
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M., 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1093–1102. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.064>
- Brady, N.C., Weil, R.R., 1996. *The nature and properties of soils*. Prentice-Hall Inc.
- Bruhn, R., Lakaschus, S., McLachlan, M. S., 2003. Air/sea gas exchange of PCBs in the southern Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 37(24), 3445-3454. doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00329-7
- Buser, A.M., MacLeod, M., Scheringer, M., Mackay, D., Bonnell, M., Russell, M.H., DePinto, J.V., Hungerbühler, K., 2012. Good modeling practice guidelines for applying multimedia models in chemical assessments. *Integr Environ Assess Manag* 8, 703–708. doi:10.1002/ieam.1299
- Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barceló, D., & Jones, K. C., 2011a. Ubiquitous Net Volatilization of Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons from Soils and Parameters Influencing Their Soil–Air Partitioning. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4740–4747. <http://doi.org/10.1021/es104131f>
- Cabrerizo, A., DACHS, J., Jones, K. C., & Barceló, D., 2011b. Soil-Air exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 12799–12811. <http://doi.org/10.5194/acp-11-12799-2011>
- Chen, D., Bi, X., Liu, M., Huang, B., Sheng, G., Fu, J., 2011. Phase partitioning, concentration variation and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the atmosphere of an e-waste recycling site. *Chemosphere* 82, 1246–1252. doi:10.1016/j.Chemosphere.2010.12.035
- Chakraborty, P., Zhang, G., Li, J., Selvarai, S., Breivik, K., Jones, K. C., 2016. Soil concentrations, occurrence, sources and estimation of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls in Indian cities. *Science of the Total Environment* 562, 928–934. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.009
- Chakraborty, P., Zhang, G., Li, J., Sivakumar, A., & Jones, K. C., 2015. Occurrence and sources of selected organochlorine pesticides in the soil of seven major Indian cities: Assessment of air-soil exchange. *Environmental Pollution*, 204(C), 74–80. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.006>
- Cheon, S. Y., Kim, Y. J., Kyung, S. Y., Lee, S. P., Park, J. W., Jeong, S. H., 2010. A case of Bronchiolitis Obliterans after Exposure to Nitrogen Dioxide. *Korean Journal of Occupational And Environmental Medicine*, 22(1), 64–58.
- Choi, M. K., & Chun, M. Y., 1986. Distribution between Air-Soil Concentration of Organochlorine Pesticides. *Journal Environmental Toxicolog.*
- Cincinelli, A., Pieri, F., Martellini, T., ..., M.P., 2014. Atmospheric occurrence and gas-particle partitioning of PBDEs in an industrialised and Urban Area of Florence, Italy. *Aerosol and Air Quality*
- Cole, J. G., Mackay, D., Jones, K. C., & Alcock, R. E., 1999. Interpreting, Correlating, and Predicting the Multimedia Concentrations of PCDD/Fs in the United Kingdom. *Environmental Science & Technology*, 33(3), 399–405. <http://doi.org/10.1021/es980729w>
- Computing, W.N., 2004. Model-Independent Parameter Estimation. User Manual:.
- Cousins, I. T., Jones, K. C., 1998. Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environmental Pollution*, 102(1), 105–118. doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00069-4
- Cousins, I.T., Mackay, D., Parkerton, T.F., 2003. Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters, in: Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 57–84. doi:10.1007/b11463
- Crawley, M.J., 2012. The R Book. John Wiley & Sons, Chichester, UK. doi:10.1002/9781118448908
- Dachs, J., Eisenreich, S. J., Baker, J. E., Ko, F.-C., & Jeremiason, J. D. (1999). Coupling of Phytoplankton Uptake and Air–Water Exchange of Persistent

- Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 33(20), 3653–3660.
<http://doi.org/10.1021/es990168o>
- Dalla Valle, M., Jurado, E., DACHS, J., Sweetman, A. J., & Jones, K. C. (2005). The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: implications for global cycling. *Environmental Pollution*, 134(1), 153–164.
<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.011>
- Devillers, J., Bintein, S., Karcher, W., 1995. CHEMFRANCE: A regional level iii fugacity model applied to France. *Chemosphere* 30, 457–476.
 doi:10.1016/0045-6535(94)00425-T
- Dijkstra, L., Poelmann, H., 2014. A harmonised definition of cities and rural areas: the new degree of urbanization.
- ECHA, 2012. ECHA: Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.16: Environmental exposure estimation. European Chemical Agency, Helsinki.
- Gentry, B., Blankinship, D., Wainwright, E., 2008. Oracle crystal ball user manual. 11.1. *Denver, USA: Oracle*.
- Gobas, Frank A. P. C., Pasternak, J.P., Lien, K., Duncan, R.K., 1998. Development and Field Validation of a Multimedia Exposure Assessment Model for Waste Load Allocation in Aquatic Ecosystems: Application to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran in the Fraser River Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2442–2449.
 doi:10.1021/es980022
- Hamby, D.M., 1994. A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. *Environ Monit Assess* 32, 135–154.
 doi:10.1007/BF00547132
- Han, J. S., Lee, M. D., Lim, Y. J., Lee, S. U., Kim, Y. M., ..., B.K., 2006. Study on the distributions of VOCs, aldehydes, PAHs concentration in Seoul metropolitan area. *Journal of Korean Society*
- Harner, T., Bidleman, T. F., Jantunen, L. M. M., & Mackay, D., 2001. Soil—air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(7), 1612–1621.
<http://doi.org/10.1002/etc.5620200728>
- Hertwich, E. G., 2001. Intermittent Rainfall in Dynamic Multimedia Fate Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 936–940.
- Hippelein, M., & McLachlan, M. S., 1998. Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties. *Environmental Science & Technology*, 32(2), 310–316.
<http://doi.org/10.1021/es9705699>
- Iman, Ronald L., J. E. Campbell, and J. C. Helton. 1981. An approach to sensitivity analysis of computer models. I- Introduction, input, variable selection and preliminary variable assessment. *Journal of quality technology* 13, 174-183.
- Jager, T., Gingnagel, P., Bodar, C., Hollander, H.A., Rikken, M., Struijs, J., Veen, M.P., Vermeire, T.G., 1998. RIVM report 679102048_Evaluation of EUSES_inventory of experiences and validation activities_1998 1–69.

- Jolliet, O., Hauschild, M., 2005. Modeling the influence of intermittent rain events on long-term fate and transport of organic air pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4513-4522. doi:10.1021/es049913
- Jones, K. C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 209-221. doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6
- Jung, J.E., Lee, D.S., Kim, S.-J., Kim, D.W., Kim, S.-K., Kim, J.G., 2010. Proximity of Field Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Chemical Equilibria among Air, Water, Soil, and Sediment and Its Implications to the Coherence Criteria of Environmental Quality Objectives. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8056–8061. doi:10.1021/es1017416
- Junge, C.E., 1997. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments* ; Suffet, I. H., John Wiley & Sons, pp 7-26.
- Karickhoff, S. W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8), 833-846.
- Kawamoto, K., MacLeod, M., Mackay, D., 2001. Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan. *Chemosphere* 44, 599–612.
- Kawamoto, K., Park, K.A., 2006. Calculation of environmental concentration and comparison of output for existing chemicals using regional multimedia modeling. *Chemosphere* 63, 1154–1164. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.09.006
- KEI. The Application of Air Quality Models on Environment Impact Assessment, 2005. Korea Environment Institute, [in Korean].
- KEI. Environmental Impact Assessment Manual. Ver.1, 2015. Waste Management Act: 162. Korea Environment Institute, [in Korean].
- Khairy, M., Muir, D., Teixeira, C., Lohmann, R., 2015. Spatial Distribution, Air-Water Fugacity Ratios and Source Apportionment of Polychlorinated Biphenyls in the Lower Great Lakes Basin. *Environmental Science & Technology*, 49(23), 13787-13797. doi.org/10.1021/acs.est.5b00186
- Kim, G.A., Seo, C.D., Lee, S.W., Ryu, D.C., Kwon, K.W., 2014. Monitoring of Hazardous Chemicals for Effluents of STPs and WWTP in the Nakdong River Basin. *Journal of Environmental Science International*, 23(7), 1253-1268.
- Kim, D.W., Kim, S.-K., Lee, D.S., 2009b. Relationship of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons contamination among environmental solid media. *J. Environ. Monit.* 11, 1244. doi:10.1039/b900620f
- Kim, S.-K., Lee, D.S., Shim, W.J., Yim, U.H., Shin, Y.S., 2009a. Interrelationship of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination in Different Environmental Media. *Sensors* 9, 9582–9602. doi:10.3390/s91209582
- Kim, S.-K., & Yoon, J., 2014. Chronological trends of emission, environmental level and human exposure of POPs over the last 10years (1999–2010) in Korea: Implication to science and policy. *Science of the Total Environment*, 470-471(C), 1346–1361. http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.031

- KMA. Korea Meteorological Administration, <http://www.kma.go.kr/>
 Korean Statistical Information Service, <http://kosis.kr/>
- Lammel, G., Audy, O., Besis, A., Efstathiou, C., Eleftheriadis, K., Kohoutek, J., et al., 2015. Air and seawater pollution and air-sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea: spatial trends of PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(15), 11301–11313. <http://doi.org/10.1007/s11356-015-4363-4>
- Lee, M. H., Lee, J.S., Han, S. K., 2005. A Study on the Distribution Property of Organic Pollutants in Effluents from Domestic Sewate Treatment Plants Throughout Youngsan River. *Journal of the Korean Society of Environment Engineering* 27(12), 1332-1339.
- Lee, M. H., Choi, I. C., Han, S. K., 2008. Toxic Assessment on Effluents of Argo/Industrial Wastewater Treatment Plants in Jeonnam using Chemical and Biological Method. *Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety* 14(4), 267-273.
- Lee, D.S., Jung, J.E., Kim, D.W., Kim, S.-J., Kim, S.-K., 2012. A new coherence test procedure of environmental quality objectives based on multi-media monitoring data and its application to polycyclic aromatic hydrocarbons in Korea. *Journal of Hazardous Materials* 209-210, 129–136.
[doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.070](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.070)
- Lee, H.Y., Noh, S.C., 2012. Advanced Statistical Analysis. MoonWoo.
- Lee, Y., 2005. Regional Scale Assessment of Environmental Fate and Transport of Dioxins by a Multimedia Model (KoEFT-PBTs), Ph.D. Dissertation, Seoul National University.
- Lee, Y., Lee, D.S., Kim, S.-K., Kim, Y.K., Kim, D.W., 2004. Use of the relative concentration to evaluate a multimedia model for PAHs in the absence of emission estimates. 38, 1079–1088. [doi:10.1021/es034792j](https://doi.org/10.1021/es034792j)
- Lick, W., 2008. Sediment and contaminant transport in surface waters. CRC press.
- Lijzen, J., Rikken, M., 2004. European Union System for the Evaluation of Substances 2.0 (EUSES 2.0); background report 1–451.
- Mackay, D., 2001. Multimedia environmental models: the fugacity approach. CRC press.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K. C., & Lee, S. C., 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC press.
- MacLeod, M., Fraser, A.J., Mackay, D., 2002. Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 700–709.
- MacLeod, M., Scheringer, M., ..., T.M., 2010. The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making. ... science & technology. [doi:10.1021/es100968w](https://doi.org/10.1021/es100968w)
- Maddalena, R. L., McKone, T. E., Layton, D. W., & Hsieh, D., 1995. Comparison of multi-media transport and transformation models: regional fugacity model vs. CalTOX. *Chemosphere*, 30(5), 869–889. [http://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00447-3](http://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00447-3)

- Meijer, S. N., Grimalt, J. O., Fernandez, P., & Dachs, J., 2009. Seasonal fluxes and temperature-dependent accumulation of persistent organic pollutants in lakes: The role of internal biogeochemical cycling. *Environmental Pollution*, 157(6), 1815–1822. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.024>
- Meijer, S. N., Dachs, J., Fernandez, P., Camarero, L., Catalan, J., Del Vento, S., et al., 2006. Modelling the dynamic air–water–sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake. *Environmental Pollution*, 140(3), 546–560. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.06.015>
- Meyer, T., Wania, F., & Breivik, K., 2005. Illustrating Sensitivity and Uncertainty in Environmental Fate Models Using Partitioning Maps. *Environmental Science & Technology*, 39(9), 3186–3196. <http://doi.org/10.1021/es048728t>
- MOE. Waste Management Act: 162. Ministry of Environment, Korea, 1999.
- MOE. Development of National Pollution Map using Multi-media Fate Model with Emission Inventories for the Construction of Pollutant Source Management System, Annual Reports, 2008. Ministry of Environment, South Korea, [in Korean].
- MOE. Guidelines of Risk assessment of soil pollution, No.283, 2006. Ministry of Environment, South Korea, [in Korean].
- MOE. Standard Methods for the Examination of Air, Soil, and Water. Ministry of Environment, Korea, 2011. <http://library.me.go.kr>
- MOE. Development of Korean Multimedia Model for Environmental Exposure Assessment as required by Chemical Registration and Assessment Law, Annual Reports, 2014; 2015b. Ministry of Environment, Korea, [in Korean].
- MOE. Environment White Paper, 2015a. Ministry of Environment, Korea, [in Korean].
- Morgan, M.G., Henrion, M., 1990. Uncertainty: a Guide to dealing with uncertainty in quantitative risk and policy analysis Cambridge University Press. New York.
- NIER. National Monitoring of Endocrine Disrupting Chemicals in the Environment, Annual Reports, 2000a;2001a;2002a;2003a;2004a;2005a;2006a;2007a;2008a;2009a. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- NIER. Atmospheric Monitoring of Endocrine Disrupting Chemicals including PCDD/Fs and phthalates, Annual Reports, 2000b;2001b;2002b;2003b;2004b;2005b;2006b;2007b;2008b. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- NIER. Surveying Results of Persistent organic pollutants in POPs Monitoring Sites, Annual Reports, 2009b;2010a. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- NIER. Environmental exposure of PBDEs-focus on the inter-ministerial joint project, Annual Reports, 2008c;2009c;2010b. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- NIER. Survey on Distributions of new Stockholm Convention POPs in the Environment, Annual Reports, 2010c;2011;2012b. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].

- NIER. Environmental Fate and Transport of Endocrine Disrupting Chemicals, Annual Reports, 2002c; 2003c; 2004c; 2005c. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- NIER. Development of critical technology for chemical safety assessment in the Act on Registration and Evaluation of Chemical Substances, Annual Reports, 2012a. National Institute of Environmental Research, South Korea, [in Korean].
- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C., Alaee, M., 2002. Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Pollution* 117, 195–213. doi:10.1016/S0269-7491(01)00276-7
- Panno, S.V., Kelly, W.R., Martinsek, A.T., Hackley, K.C., 2006. Estimating Background and Threshold Nitrate Concentrations Using Probability Graphs. *Ground Water* 44, 697–709. doi:10.1111/j.1745-6584.2006.00240.x
- Park, J.S., Kim, J.G., 2002. Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gas–particle partitioning models. *Chemosphere* 49, 755–764. doi:10.1016/S0045-6535(02)00375-2
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36, 2917–2924. doi:10.1016/S1352-2310(02)00206-6
- Pederson, B.M., Thibodeaux, L.J., Valsaraj, K.T., Reible, D.D., 2001. Testing a multimedia compartmental model with monitoring data. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2114–2121
- Qiu, X., Zhu, T., & Hu, J., 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China. *Chemosphere*, 80(10), 1207–1212. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.013>
- Sarker, R. A., & Newton, C. S., 2007. Optimization modelling: a practical approach. CRC Press.
- Scheringer, M., Jones, K. C., Matthies, M., Simonich, S., & Van De Meent, D., 2009. Multimedia partitioning, overall persistence, and long-range transport potential in the context of POPs and PBT chemical assessments. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4), 557–576. http://doi.org/10.1897/IEAM_2009-007.1
- Schröder, J., Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., 1997. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo- p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Atmospheric Environment*, 31, 2983–2989.
- Schure, ter, A.F.H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P., Zegers, B.N., 2004. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. *Atmospheric Environment* 38, 5149–5155. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.025
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N., 2016. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons.

- Severinsen, M., Andersen, M.B., Chen, F., Nyholm, N., 1996. A regional chemical fate and exposure model suitable for Denmark and its coastal sea. *Chemosphere* 32, 2159–2175. doi:10.1016/0045-6535(96)00124-5
- Shaarawi, A. E., Esterby, S. R., 1992. Replacement of censored observations by a constant: an evaluation. *Water Research*, 26(6), 835–844. [http://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90015-V](http://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90015-V)
- Shatalov, V., Gusev, A., Dutchak, S., Holoubek, I., Mantseva, E., Rozovskaya, O., et al., 2005. Modelling of POP contamination in European region: Evaluation of the model performance. Emep/Msc-E Technical Report, 7.
- Singh, A., Nocerino, J., 2002. Robust estimation of mean and variance using environmental data sets with below detection limit observations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60(1-2), 69–86. [http://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00186-1](http://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00186-1)
- Smith, J., Smith, P., 2007. Environmental modelling: an introduction.
- Song, J.-H., Kim, D.W., Kim, H., Lee, D.S., 2014. Need of accurate model prediction of variability of the concentration ratio for testing coherence among environmental quality objectives: A case study of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* 266, 34–41. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.009
- Stephens, M. A., 1974. EDF Statistics for Goodness of Fit and Some Comparisons. *Journal of the American Statistical Association* 69: 730–737. doi:10.2307/2286009
- Struijs, J., Peijnenburg, W., 2002. Predictions by the multimedia environmental fate model SimpleBox compared to field data: Intermedia concentration ratios of two phthalate esters 1–69.
- Toose, L. K., & Mackay, D., 2004. Adaptation of Fugacity Models To Treat Speciating Chemicals with Constant Species Concentration Ratios. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4619–4626. <http://doi.org/10.1021/es049957i>
- Trapp, S., Matthies, M., 2002. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2333–2338. doi:10.1021/es00009a027
- Tukey, J.W., 1949. Comparing individual means in the analysis of variance. *Biometrics* 5, 99. doi:10.2307/3001913
- van de Meent, D., 1995. Prediction Of Soil/Air Concentration Ratios For Calculating Critical Concentrations In Air Aimed At Soil Protection. RIVM Rapport 719101020.
- Wang, D.-G., Alaei, M., Byer, J., Liu, Y.-J., & Tian, C.-G., 2011. Fugacity approach to evaluate the sediment–water diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), 1589–8. <http://doi.org/10.1039/c0em00731e>
- Wu, Y., Liu, S., Huang, Z., Yan, W., 2014. Parameter optimization, sensitivity, and uncertainty analysis of an ecosystem model at a forest flux tower site in the United States. *J. Adv. Model. Earth Syst.* 6, 405–419. doi:10.1002/2013MS000298

- Wania, F., Breivik, K., Persson, N. J., & McLachlan, M. S., 2006. CoZMo-POP 2 – A fugacity-based dynamic multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants. *Environmental Modelling and Software*, 21(6), 868–884. <http://doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.04.003>
- Yeo, H. G., Choi, M., Chun, M. Y., & Sunwoo, Y., 2003. Air-soil partitioning of PCBs in rural area. *Journal of Korean Society for Atmospheric*
- Zhang, Q.O., Crittenden, J.C., Shonnard, D., Mihelcic, J.R., 2003. Development and evaluation of an environmental multimedia fate model CHEMGL for the Great Lakes region. *Chemosphere* 50, 1377–1397.
- Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43, 812–819. [doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.050](http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050)

부 록

Table A1. Chemicals and environmental media included in previous studies for SimpleBox evaluation.

Chemical	Environmental medium				Reference
	Air	Water	Sed.	Soil	
Zinc	O	O	O	O	(Jager et al., 1998)
Acetonitril	O	O	O	X	
Acrolein	O	O	X	X	
1-4 DCB	O	O	O	X	
Naphtalene	O	O	O	O	
Tetrachloroethylene	O	O	O	X	
Diethylhexylphthalate	O	O	O	X	(Kawamoto et al., 2001)
p-Dichlorobenzene	O	O	O	X	
Trichloroethylene	O	O	X	X	
Tetrachloroethylene	X	O	X	X	
Benzene	O	O	O	X	
Acrylonitrile	O	X	O	X	
Styrene	O	O	O	X	
Ethanol Amine	O	O	O	X	
Ethylbenzen	O	O	O	X	
Chloromethane	O	X	X	X	
1,3-Butadiene	O	X	X	X	
Vinyl Acetate	O	O	X	X	
Toluene	O	O	O	X	
Formaldehyde	O	X	X	X	
Dibutyl Phthalate	O	O	O	X	

Allyl Alcohol	O	X	X	X
Tetrahydrofuran	O	O	O	X
Dichloromethane	O	X	X	X
Acrylamide	X	O	O	X
Ethyl Acrylate	X	O	O	X
Chloroethylene	O	O	X	X
Xylenes	O	O	O	X
Chloroform	O	O	X	X
Carbon Tetrachloride	O	O	X	X
1,2-Dichloroethane	O	O	O	X
Dimethylformamide	O	O	O	X
Bromomethane	O	O	O	X
1,1,1-Trichloroethane	O	O	X	X
Bisphenol A	X	O	O	X
Chlorpyrifos	X	X	O	X
Dimethylamine	X	X	O	X
Molinate	X	O	O	X
Methylamine	X	X	O	X
Fenitrothion	O	X	X	X
Pentachloronitrobenzene	O	X	X	X
2-Phenol Methylcarbamate	O	X	X	X
Furfural	O	X	X	X
TCDD	O	X	O	O
1,2,3,7,8-Cl5CDD	O	X	O	O
1,2,3,,4,7,8-Cl6CDD	O	X	O	O

(Berding, 2000)

1,2,3,6,7,8-Cl6CDD	O	X	O	O	
1,2,3,7,8,9-Cl6CDD	O	X	O	O	
1,2,3,4,6,7,8-Cl7CDD	O	X	O	O	
OCDD	O	X	O	O	
DEHP	O	O	X	O	
HHCB	X	O	X	X	
1,2-Dichloroethane	O	X	X	X	
Benzene	O	O	X	X	
EDTA	X	O	X	X	
LAS	X	O	O	X	

Benzene	O	X	X	X	(Pederson et al., 2001)
Vinylchloride	O	X	X	X	
1,1,1-trichloroethane	O	X	X	X	
atrazine	X	O	X	X	
Toluene	O	X	X	X	
Styrene	O	X	X	X	
Trichloroethylene	O	X	X	X	
metribuzin	X	O	X	X	

Environmental medium pairs					
	Cair/ Cwater	Cair/ Csoil	Cwater/Csed	Cwater/ Csoil	Csed/Csoil
DEHP	O	O	O	X	X
DBP	O	O	O	X	X

Tetrachloroethylene	O	O	O	X	X	
Lindane	O	O	O	X	X	
Benzo[a]pyrene	O	O	O	X	X	(Bakker et al., 2003)
Chrysene	O	O	O	X	X	
Fluoranthene	O	O	O	X	X	

O and X denote "included" and "not included," respectively.

Table A2. The numbers of monitoring area and the concentration ratio data used in the present work.

Chemicals	C_{water}/C_{air}		C_{soil}/C_{air}		C_{sediment}/C_{soil}		C_{water}/C_{soil}		C_{sediment}/C_{water}	
	Area	Data	Area	Data	Area	Data	Area	Data	Area	Data
TCDD	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
PeCDD	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDD1	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDD2	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDD3	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HpCDD	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
OCDD	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
TCDF	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
PeCDF1	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
PeCDF2	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDF1	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDF2	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDF3	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HxCDF4	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HpCDF1	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
HpCDF2	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
OCDF	21	100	24	100	20	87	28	149	35	145
BDE 28	6	26	6	26	9	28	10	34	12	74
BDE 47	8	30	13	41	14	48	14	52	29	129
BDE 99	8	30	13	41	14	48	14	52	29	129
BDE 100	8	30	13	40	14	48	14	51	29	129
BDE 153	8	30	13	41	14	48	14	52	29	129
BDE 154	8	30	13	41	14	48	14	52	29	129
BDE 183	8	30	13	41	14	48	14	52	29	129
BDE 209	6	26	6	26	9	28	10	34	12	74
DEP	14	104	13	43	14	80	21	116	26	234
DEHP	14	104	13	43	14	80	21	116	26	234
DBP	14	104	13	43	14	80	21	116	26	234

BBP	14	104	13	43	14	80	21	116	26	234
DEHA	14	104	13	43	14	80	21	116	26	234
AC	4	15	4	23	4	19	4	13	4	29
ACE	4	15	4	23	4	18	4	13	4	29
FL	4	15	4	23	4	19	4	13	4	30
PH	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
AN	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
FLR	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
PY	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
BaA	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
CH	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
BbF	4	25	4	23	4	19	4	19	4	40
BkF	4	25	4	23	4	19	4	19	4	38
BaP	4	23	4	23	4	19	4	18	4	38
IP	4	21	4	23	4	19	4	16	4	36
DA	4	12	4	19	4	15	4	11	4	24
BPE	4	23	4	23	4	19	4	17	4	38

Table A3. The probability distribution of the concentration ratios.

		$C_{\text{water}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{soil}}/C_{\text{air}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{water}}/C_{\text{soil}}$	$C_{\text{sediment}}/C_{\text{water}}$
PCDD/Fs	TCDD	Weibull	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	PeCDD	Gamma	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDD1	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDD2	Gamma	Gamma	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDD3	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HpCDD	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	OCDD	Lognormal	Lognormal	Weibull	Lognormal	Lognormal
	TCDF	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	PeCDF1	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	PeCDF2	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDF1	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDF2	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDF3	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HxCDF4	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HpCDF1	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	HpCDF2	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	OCDF	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
PBDEs	BDE 28	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BDE 47	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BDE 99	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BDE 100	Lognormal	Weibull	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BDE 153	Lognormal	Lognormal	Gamma	Lognormal	Weibull
	BDE 154	Lognormal	Lognormal	Gamma	Lognormal	Lognormal
	BDE 183	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BDE 209	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Weibull
phthalates	DEP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	DEHP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	DBP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	BBP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Weibull	Gamma
	DEHA	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
PAHs	AC	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
	ACE	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal

FL	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Beta
PH	Beta	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
AN	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
FLR	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
PY	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
BaA	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
CH	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
BbF	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
BkF	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Beta	Lognormal
BaP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
IP	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
DA	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
BPE	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Beta	Lognormal

Table A4. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PCDD/Fs.

	Statistical test	TCDD	PeCDD	HxCDD1	HxCDD2	HxCDD3	HpCDD	OCDD	PCDDs	TCDF
CR_{water/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.437	.590	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.006	.002	.007	-	-	.068	.310	.107	.053
	Area of significant difference	Anyang	Pohang	Yeosu	-	-	-	-	-	-
CR_{soil/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	-	-	.997	.983	.327	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.001	.001	.003	.001	.000	-	-	-	.005
	Area of significant difference	Pohang	Pohang	Pohang	Pohang, Yeosu	Pohang, Ulleung	-	-	-	Ulleung
CR_{sediment/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.000	-	-	-	-	.000
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.002	.013	.002	-	.019	.014	.001	.002	-
	Area of significant difference	Changwon	Siheung, Changwon	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung
CR_{water/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	-	.037	-	-	-	-	-	.461
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.002	.346	-	.056	.086	.002	.001	.001	-
	Area of significant difference	Pohang, Seocheon	-	Changnyeong	Seocheon	-	Hoengseong	-	Hoengseong	-
CR_{sediment/water}	Anova <i>p</i> -value	-	.000	-	-	-	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.001	-	.004	.001	.004	.002	.000	.001	.011
	Area of significant difference	Siheung, Changwon	Siheung, Changwon	Siheung, Changwon	Siheung, Changwon	Siheung, Changwon	Siheung	Muan, Anyang, Siheung	Siheung, Muan	Siheung, Changwon

Table A4. (continued).

	Statistical test	PeCDF1	PeCDF2	HxCDF1	HxCDF2	HxCDF3	HpCDF1	HpCDF2	HpCDF3	OCDF	PCDFs	CR _{ΣPCDD/Fs}
CR_{water/air}	Anova <i>p</i> -value	.861	-	-	-	.003	-	.292	.934	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	.002	.003	.005	-	.014	-	-	.010	.001	.007
	Area of significant difference	-	Yeosu, Pohang	Yeosu	Yeosu	Chuncheon, Andong	Andong	-	-	Yeosu	Yeosu	Yeosu
CR_{soil/air}	Anova <i>p</i> -value	-	.423	-	-	-	-	.737	.606	.115	-	.086
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.008	-	.000	.000	.017	.001	-	-	-	.000	-
	Area of significant difference	Jinju	-	Yeosu, Jinju	Yeosu, Jinju	Incheon	Jinju	-	-	-	Yeosu	-
CR_{sediment/soil}	Anova <i>p</i> -value	.000	-	-	.000	-	.000	.000	-	.000	.000	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	.012	.043	-	.001	-	-	.028	-	-	.005
	Area of significant difference	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Changwon, Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung
CR_{water/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	-	.003	.456	.478	-	-	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.097	.012	-	-	-	.282	.042	.435	.007	.028	.000
	Area of significant difference	-	Pohang	Changyeong, Mokpo	-	-	-	Yeosu	-	Yeosu	Yeosu	Yeosu
CR_{sediment/water}	Anova <i>p</i> -value	-	.000	.000	-	-	-	-	.000	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.006	-	.007	.012	.001	.015	.013	-	.002	.013	.001
	Area of significant difference	Siheung	Changwon, Siheung	-	Changwon, Siheung	Changwon, Siheung	Changwon, Siheung	Masan, Siheung	Changwon, Siheung	Siheung	Changwon, Masan, Siheung	Siheung

Note: CR_{ΣPCDD/Fs} is the ratio between the sums of the 17 PCDDs/Fs concentrations in each medium pair.

Table A5. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PBDEs

	Statistical test	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 209	CR _{ΣPBDEs}
CR_{water/air}	Anova <i>p</i> -value	.077	.567	.797	-	-	-	-	.550	.324
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	-	-	.160	.060	.264	.094	-	-
	Area of significant difference	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CR_{soil/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.004	.427	-	.015	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.052	.130	.087	-	-	.101	-	.010	.024
	Area of significant difference	-	-	Gumi	Jeju	-	-	Yeosu	Yeosu	Yeosu
CR_{sediment/soil}	Anova <i>p</i> -value	.158	-	-	-	-	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	.450	.329	.329	.575	.365	.632	.032	.204
	Area of significant difference	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CR_{water/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	.547	.375	.260	-	-	-	.101	.437
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.434	-	-	-	.220	.273	.575	-	-
	Area of significant difference	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CR_{sediment/water}	Anova <i>p</i> -value	.774	-	-	.386	-	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	.025	.021	-	.447	.248	.022	.096	.003
	Area of significant difference	-	Changnyeung	Gimpo Changnyeung	-	Chungju	-	Yeosu	-	Yeosu

Note: CR_{ΣPBDEs} is the ratio between the sums of the 6 PBDEs concentrations in each medium pair.

Table A6. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of phthalates

	Statistical test	DEP	DEHP	DBP	BBP	DEHA	CR _{Σphthalates}
CR _{water/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	-	.013	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.260	.106	.964	.445		.236
	Area of significant difference	-	-	-	-	Yeosu	-
CR _{soil/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	-	.012	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.651	.842	.604	.704	-	.278
	Area of significant difference	-	-	-	-	Pohang	-
CR _{sediment/soil}	Anova <i>p</i> -value	.006	.254	.395	.000	.286	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	-	-	-	-	.003
	Area of significant difference	Gwangju	-	-	Gwangju	-	Siheung
CR _{water/soil}	Anova <i>p</i> -value	.250	.015	.000	.020	.155	.194
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	-	-	-	-	-
	Area of significant difference	-	Gumi	Chuncheon	Gwangju	-	-
CR _{sediment/water}	Anova <i>p</i> -value	.792	.340	.308	.001	.435	.235
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	-	-	-	-	-
	Area of significant difference	-	-	-	Anyang, Jinju	-	-

Note: CR_{Σphthalates} is the ratio between the sums of the 5 phthalate concentrations in each medium pair.

Table A7. Summary of the statistical test results for identifying the areas of significant difference in the concentration ratio of PAHs

	Statistical test	AC	ACE	FL	PH	AN	FLR	PY	BaA	CH	BbF	BkF	BaP	IP	DA	BPE	CR _{ΣPAHs}
CR_{water/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.237	-	-	.977	-	-	-	-	-	-	-	--	.489
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.386	.062	.434	-	.366	.489	-	.902	.449	.839	.833	.979	.880	.375	.838	-
	Area of significant difference	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CR_{soil/air}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.020	.231	-	-	-	-	.160	.157	-	-	.068	-	.065
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.304	.069	.051	-	-	.007	.004	.138	.064	-	-	.103	.135	-	.052	-
	Area of significant difference	-	-	-	Seoul	-	Seoul	Seoul	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CR_{sediment/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	.011	-	-	-	.076	.037	.141	.029	.024	.005	.164	-	.087	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.030		.476	.301	.257								.011		.010	.048
	Area of significant difference	Ansan	Daegu	-	-	-	-	Ansan	-	Ansan	Ansan	Ansan	-	Ansan	-	Ansan	Ansan
C_{water/soil}	Anova <i>p</i> -value	-	-	-	.017	-	.018	.018	-	-	.105	.015	.046	-	-	-	-
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	.598	.056	.188		.037			.013	.010				.012	.114	.005	.006
	Area of significant difference	-	-	-	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	Siheung	-	Ansan Siheung	Daegu	-	-	Seoul	Siheung
CR_{sediment/water}	Anova <i>p</i> -value	.698	.164	.051	.029	.369	.148	.186	.233	.133	.372	.102	.395	.036	.727	.819	.366
	Kruskal Wallis <i>p</i> -value	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Area of significant difference	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Note: CR_{ΣPAHs} is the ratio between the sums of the 15 PAH concentrations in each medium pair.

Table A8. Default values and ranges of input parameters used for sensitivity analysis

	Parameter	Abbreviation	Unit	EU	default	min.	max.	Ref
Meteorological	Wind speed	WINDspeed.R	[m.s ⁻¹]	3.00E+00	2.13E+00	1.86E+00	2.57E+00	1
	Rain rate	RAINrate.R	[mm.yr ⁻¹]	7.00E+02	1.36E+03	9.54E+02	1.84E+03	1
	Temperature	Temp.R	[K]	2.85E+02	2.85E+02	2.72E+02	2.97E+02	1
Environmental	Deposition velocity of aerosol particles	AEROSOLdeprate.R	[m.s ⁻¹]	1.00E-03	3.00E-03	1.00E-03	9.00E-03	2,3
	Area of land	AREAland.R	[m ²]	1.00E+11	1.00E+11	9.00E+10	1.10E+11	4
	Area of sea	AREAsea.R	[m ²]	6.06E+10	6.06E+10	5.45E+10	6.67E+10	4
	Concentration of bacteria in fresh water	BACT.wR	[CFU.mL ⁻¹]	4.00E+04	4.00E+04	9.00E+02	1.30E+05	4,5
	Concentration of biota in fresh water	BIOmass.w1R	[kg.m ⁻³]	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-04	1.00E-02	assumed
	Concentration of biota in sea water	BIOmass.w2R	[kg.m ⁻³]	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-04	1.00E-02	assumed
	Regional OH-radical concentration	C.OHrad.aR	[cm ⁻³]	5.00E+05	5.00E+05	5.00E+05	1.50E+06	Cal.
	Aerosol collection efficiency	COLLECTeff.R	[-]	2.00E+05	2.00E+05	2.50E+02	3.10E+06	6,26
	Mass fraction of organic carbon in natural soil	CORG.s1R	[-]	2.00E-02	7.00E-02	2.00E-02	1.40E-01	3,7,8
	Mass fraction of organic carbon in agricultural soil	CORG.s2R	[-]	2.00E-02	7.00E-02	2.00E-02	1.40E-01	3,7,8
	Fraction of organic carbon in other soil	CORG.s3R	[-]	2.00E-02	7.00E-02	2.00E-02	1.40E-01	3,7,8
	Mass fraction of organic carbon in fresh water sediment	CORG.sd1R	[-]	5.00E-02	4.00E-02	3.00E-02	5.00E-02	3,8
	Mass fraction of organic carbon in sea water sediment	CORG.sd2R	[-]	5.00E-02	4.00E-02	3.00E-02	5.00E-02	3,8
	Mass fraction of organic carbon in suspended matter	CORGsusp1.R	[-]	1.00E-01	1.00E-01	4.00E-02	1.00E-01	3,8
	Mass fraction of organic carbon in suspended matter	CORGsusp2.R	[-]	1.00E-01	1.00E-01	4.00E-02	1.00E-01	2,8
	Mixed depth of fresh water sediment compartment	DEPTH.sd1R	[m]	3.00E-02	3.00E-02	1.00E-02	3.00E-02	9

Mixed depth of marine sediment compartment	DEPTH.sd2R	[m]	3.00E-02	3.00E-02	1.50E-02	4.50E-02	Assumed
Mixed depth of fresh water compartment	DEPTH.w1R	[m]	3.00E+00	4.34E+00	2.17E+00	6.51E+00	10,11
Mixed depth of sea water compartment	DEPTH.w2R	[m]	1.00E+01	1.00E+01	5.00E+00	2.00E+01	Assumed
Erosion of natural soil	EROSION.s1R	[m.s ⁻¹]	9.51E-13	1.11E-11	9.51E-13	5.54E-11	12
Erosion of agricultural soil	EROSION.s2R	[m.s ⁻¹]	9.51E-13	9.51E-13	9.51E-13	6.34E-11	12
Erosion of other soil	EROSION.s3R	[m.s ⁻¹]	9.51E-13	3.63E-11	9.51E-13	1.82E-10	12
Fat content of freshwater fish	FATfish1.R	[-]	5.00E-02	5.00E-02	5.00E-03	2.00E-01	13,14
Fat content of seawater fish	FATfish2.R	[-]	5.00E-02	5.00E-02	1.00E-02	2.50E-01	13,14
Volume fraction of air in natural soil	FRACa.s1R	[-]	2.00E-01	2.40E-01	1.20E-01	4.80E-01	3,7,15
Volume fraction of air in agricultural soil	FRACa.s2R	[-]	2.00E-01	2.40E-01	1.20E-01	4.80E-01	3,7,15
Volume fraction of air in other soil	FRACa.s3R	[-]	2.00E-01	2.40E-01	1.20E-01	4.80E-01	3,7,15
Fraction of agricultural soil	FRACagsoil.R	[-]	1.96E-01	1.96E-01	1.76E-01	2.16E-01	4
Fraction of fresh water	FRACfresh.R	[-]	2.80E-02	2.80E-02	2.52E-02	3.08E-02	4
Volume fraction of precipitation infiltrating into natural soil	FRACinf.s1R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Volume fraction of precipitation infiltrating into agricultural soil	FRACinf.s2R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Volume fraction of precipitation infiltrating into other soil	FRACinf.s3R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Mass fraction of lipids natural vegetation	FRACl.v1R	[-]	1.50E-02	1.50E-02	1.00E-02	6.00E-02	16
Mass fraction of lipids agricultural vegetation	FRACl.v2R	[-]	1.20E-02	1.20E-02	1.00E-02	6.00E-02	16
Fraction of natural soil	FRACnatsoil.R	[-]	6.45E-01	6.45E-01	5.81E-01	7.10E-01	4
Fraction of urban/industrial soil	FRACothersoil.R	[-]	1.31E-01	1.31E-01	1.18E-01	1.44E-01	4

Volume fraction of precipitation on natural soil running off to surface water	FRACrun.s1R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Volume fraction of precipitation on agricultural soil running off to surface water	FRACrun.s2R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Volume fraction of precipitation on other soil running off to surface water	FRACrun.s3R	[-]	2.50E-01	2.50E-01	1.25E-01	5.00E-01	Assumed
Volume fraction of water in natural soil	FRACw.s1R	[-]	2.00E-01	1.60E-01	1.07E-01	2.40E-01	3,4,7,15
Volume fraction of water in agricultural soil	FRACw.s2R	[-]	2.00E-01	1.60E-01	1.07E-01	2.40E-01	3,4,7,15
Volume fraction of water in other soil	FRACw.s3R	[-]	2.00E-01	1.60E-01	1.07E-01	2.40E-01	3,4,7,15
Volume fraction of water in sediment	FRACw.sdR	[-]	8.00E-01	8.00E-01	4.00E-01	9.50E-01	3,4,7,15
Volume fraction of water in natural vegetation	FRACw.v1R	[-]	8.00E-01	8.00E-01	5.36E-01	9.50E-01	3,4,7,15
Volume fraction of water in agricultural vegetation	FRACw.v2R	[-]	8.50E-01	8.50E-01	5.70E-01	9.50E-01	3,4,7,15
Overall mass transfer coefficient for air/plant interface in natural vegetation	g.v1R	[m ² .s ⁻¹]	1.00E-03	1.00E-03	1.17E-05	1.00E-02	Cal.
Overall mass transfer coefficient for air/plant interface in agricultural vegetation	g.v2R	[m ² .s ⁻¹]	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-04	1.00E-02	Cal.
Growth rate of natural vegetation	GROWTHrate.v1R	[s ⁻¹]	2.88E-08	1.62E-07	2.88E-08	3.24E-07	Cal.
Growth rate of agricultural vegetation	GROWTHrate.v2R	[s ⁻¹]	1.27E-07	1.26E-07	6.30E-08	2.52E-07	Cal.
Harvesting efficiency of agricultural vegetation	HARVESTeff.v2R	[-]	5.90E-01	1.00E+00	5.90E-01	1.00E+00	Cal.
Mixed height of air compartment	HEIGHT.aR	[m]	1.00E+03	1.00E+03	6.90E+02	1.29E+03	17
Interception of dry aerosol deposition by natural vegetation	IFDRYaerosol.v1R	[-]	1.00E-01	1.00E-01	5.00E-02	2.00E-01	3
Interception of dry aerosol deposition by agricultural vegetation	IFDRYaerosol.v2R	[-]	5.00E-02	5.00E-02	2.50E-02	1.00E-01	3
Interception of wet aerosol deposition by natural vegetation	IFWETaerosol.v1R	[-]	1.40E-01	1.00E-01	5.00E-02	2.00E-01	3

Interception of wet aerosol deposition by agricultural vegetation	IFWETaerosol.v2R	[-]	1.40E-01	2.50E-02	1.25E-02	1.40E-01	3
Interception of wet dissolved washout by natural vegetation	IFWETgas.v1R	[-]	1.40E-01	1.00E-01	5.00E-02	2.00E-01	3
Interception of wet dissolved washout by agricultural vegetation	IFWETgas.v2R	[-]	1.40E-01	1.00E-01	5.00E-02	2.00E-01	3
Partial mass transfer coefficient of air side of air/soil interface	kas.air.aR	[m.s ⁻¹]	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-04	1.05E-02	Cal.
Escape to stratosphere	kesc.aR	[s ⁻¹]	3.66E-10	3.66E-10	3.66E-11	3.66E-09	Assumed
Partial mass transfer coefficient of sediment side of water/sediment interface	kwsd.sed.sdR	[m ² .s ⁻¹]	2.78E-08	2.78E-08	2.78E-09	2.78E-07	Assumed
Partial mass transfer coefficient of water side of water/sediment interface	kwsd.water.wR	[m ² .s ⁻¹]	2.78E-06	2.78E-06	2.78E-07	2.78E-05	Cal.
Leaf area index of natural vegetation	LAI.v1R	[-]	3.90E+00	3.90E+00	1.31E+00	5.70E+00	Cal.
Leaf area index of agricultural vegetation	LAI.v2R	[-]	2.70E+00	2.70E+00	0.00E+00	3.00E+00	Cal.
Autochthonous production of suspended matter in fresh water	PROD Susp.w1R	[kg.s ⁻¹]	3.80E-01	8.88E-01	4.44E-01	1.78E+00	Assumed
Autochthonous production of suspended matter in sea water	PROD Susp.w2R	[kg.s ⁻¹]	1.27E-01	1.90E+01	9.50E+00	3.80E+01	Assumed
Rate increase factor per 10 °C	Q.10	[-]	2.00E+00	2.00E+00	1.00E+00	2.85E+00	18,19
Water absorption rate of natural vegetation	Q.v1R	[m.s ⁻¹]	8.40E-09	8.40E-09	8.40E-10	8.40E-08	Cal.
Water absorption rate of agricultural vegetation	Q.v2R	[m.s ⁻¹]	9.32E-09	2.50E-08	2.50E-09	2.50E-07	Cal.
Wet density of natural vegetation	RHO.v1R	[kg.m ⁻³]	7.00E+02	9.00E+02	4.50E+02	1.80E+03	20
Wet density of agricultural vegetation	RHO.v2R	[kg.m ⁻³]	7.00E+02	9.00E+02	4.50E+02	1.80E+03	20
Mineral density of sediment and soil	RHOSolid	[kg.m ⁻³]	2.50E+03	2.65E+03	2.50E+03	2.65E+03	21
Settling velocity of suspended particles	SETTLvelocity.R	[m.s ⁻¹]	2.89E-05	2.89E-05	1.00E-05	1.50E-03	22

Solid phase advection velocity of natural soil	SOLIDadv.s1R	[m.s ⁻¹]	6.34E-12	6.34E-12	6.34E-13	6.34E-11	Assumed
Solid phase advection velocity of agricultural soil	SOLIDadv.s2R	[m.s ⁻¹]	6.34E-12	6.34E-12	6.34E-13	6.34E-11	Assumed
Solid phase advection velocity of other soil	SOLIDadv.s3R	[m.s ⁻¹]	6.34E-12	6.34E-12	6.34E-13	6.34E-11	Assumed
Solid phase turbation coefficient for natural soil	SOLIDdiff.s1R	[m ² .s ⁻¹]	6.37E-12	6.37E-12	6.37E-13	6.37E-11	Assumed
Solid phase turbation coefficient for agricultural soil	SOLIDdiff.s2R	[m ² .s ⁻¹]	6.37E-12	6.37E-12	6.37E-13	6.37E-11	Assumed
Solid phase turbation coefficient for other soil	SOLIDdiff.s3R	[m ² .s ⁻¹]	6.37E-12	6.37E-12	6.37E-13	6.37E-11	Assumed
Specific aerosol surface	SURFaerosol.R	[m ² .s ⁻³]	1.00E-02	2.64E-03	8.80E-04	1.00E-02	6,23.24
Concentration of suspended matter in fresh water	SUSP.w1R	[kg.m ⁻³]	1.50E-02	1.77E-02	5.84E-03	5.31E-02	25
Concentration of suspended matter in sea water	SUSP.w2R	[kg.m ⁻³]	5.00E-03	5.00E-03	1.65E-03	1.50E-02	Assumed
Vegetation mass on natural soil	VEGmass.v1R	[kg.m ⁻²]	1.20E+00	1.20E+00	6.00E-01	1.20E+00	Assumed
Vegetation mass on agricultural soil	VEGmass.v2R	[kg.m ⁻²]	1.80E+00	1.80E+00	9.00E-01	1.80E+00	Assumed

Note: Parameters without min and max values were those that have not range.

[1] KMA. Korea Meteorological Administration, <http://www.kma.go.kr/>

[2] M. MacLeod, A. J. Fraser, D. Mackay, 2002. Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models. Environ. Toxicol. Chem. 21, 700–709.

[3] J. H. Lee, 2008. Development of National Pollution Map using Multi-media Fate Model with Emission Inventories for the Construction of Pollutant Source Management System, Ministry of environment, South Korea.

[4] Korean Statistical Information Service, <http://kosis.kr/>

[5] J.-H. Kang, F. Kondo, 2002. Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water, Chemosphere 49, 493-498.

- [6] D. S. Lee, 2003. Research of environmental transport of endocrine disruptors, Ministry of Environment, South Korea.
- [7] MOE, 2006. Guidelines of Risk assessment of soil pollution, Published rulings by Ministry of environment, South Korea, No.283.
- [8] Bakker, J., Brandes, L. J., Hollander, H. A., Struijs, J., 2003. Validating SimpleBox_Computed Steady state Concentration Ratios_RIVM 1–106.
- [9] Zhang, Q. O., Crittenden, J. C., Shonnard, D., Mihelcic, J. R., 2003. Development and evaluation of an environmental multimedia fate model CHEMGL for the Great Lakes region. *Chemosphere* 50, 1377–1397.
- [10] Data of Statistics Korea, <http://kostat.go.kr/>
- [11] J. S. Kim, M. D. Lee, S. Y. Kim, Y. J. Lee, I. A. Heo, H. R. Choi, H. J. No, J. K. Yoon, Y. J. Lim, S. J. Seo, M. Y. Sung, J. S. Song, H. M. Chae, M. Y. Kim, S. Y. Kim, S. M. Hong, K. Y. Lee, S. Y. Cho, H. H. Cho, M. K. Yu, I. H. Song, 2009. A Study for Diagnostic Method of Multi-media Fate of Pollutants (III), National Institute of Environmental Research.
- [12] J. H. Kim, G. T. Kim, H. J. Lee, 2009. Analysis of Korea soil loss and hazard zone, *Journal of GIS Association of Korea* 17, 261-268.
- [13] C. Schlechtrem, A. Flidner, C. Schäfers, 2012. Determination of lipid content in fish samples from bioaccumulation studies: contributions to the revision of guideline OECD 305, *Environmental Sciences Europe* 24, 13.
- [14] H. J. Geyer, I. Scheunert, R. Bruggemann, M. Matthies, C.E.W. Steinberg, V. Zitko, A. Kettrup, W. Garrison, 1994. The relevance of aquatic organisms' lipid content to the toxicity of lipophilic chemicals: toxicity of lindane to different fish species, *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 28, 53-70.
- [15] J. H. Jeong, C. S. Kim, K. S. Goo, C. H. Lee, H. G. Won, J. G. Byun, 2003. Physico-chemical properties of Korean forest soils by parent rocks, *Journal of Korean Forest Society* 92,254-262.

- [16] F. Wegmann, M. Scheringer, M. Moller, and K. Hungerbühler, 2004. Influence of vegetation on the environmental partitioning of DDT in Two global multimedia models, *ES&T*, 38(5), 1505-1512.
- [17] Y. S. Chang, D. F. Brown, Y.S. Ghim, 1997. Estimation of mixing heights using the Holzworth method in Korea, *J. Korea Air Pollu. Reser. Associ.* 12,35-46.
- [18] C. N. Sawyer, G. A. Rohlich, 1939. Activated sludge oxidations, *Sewage Works J.* 11, 946-964.
- [19] C. N. Sawyer, P. L. McCartym, G.F. Parkin, 2002. *Chemistry for environmental engineering and science*, McGraw-Hill College.
- [20] D. H. Bennett, T.E. McKone, M. Matthies, W.E. Kastenberg, 1988. General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment, *Environmental Science & Technology* 32(24), 4023-4030.
- [21] KSSGE, Soil environmental engineering, 2007. Korean Society of Soil and Groundwater Environment.
- [22] Y. D. Seo, J. Y. Jin, K. N. Hwang, 2008. Local/spatial variation of settling velocities of cohesive sediments from Han Estuary, *J. Korean Soc. Oce. Eng.* 22, 37-45.
- [23] J. E. Jung, D. S. Lee, S. J. Kim, D. W. Kim, S. -K. Kim, 2010, Proximity of field distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to chemical equilibria among air, water, soil, and sediment and its implications to the coherence criteria of environmental quality objectives, *Environ. Sci. Technol.* 44, 8056-8061.
- [24] K. T. Whitby, Physical characteristics of sulfur aerosols, 1978. *Atmos. Environ.* 12, 135-159.
- [25] Ministry of Environment, Water information system, <http://water.nier.go.kr/index.jsp>
- [26] Schure, ter, A. F. H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P., Zegers, B. N., 2004. Polybrominated diphenyl ethers at a solid

waste incineration plant II: atmospheric deposition. Atmospheric Environment 38, 5149–5155. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.025

[27] *Calculated by using KOEFT-PBT.*

Table A9. The chemicals assessed for sensitivity analysis.

PAHs	PBDEs	PCDD/Fs	phthalates	Pesticides	VOCs	
Acenaphthylene	BDE15	2-3-7-8TCDD	Diethyl phthalate	Carbofuran	Benzene	Acrylonitrile
Acenaphthene	BDE28	1-2-3-7-8PeCDD	Di-2-ethylhexyl phthalate	Butachlor	Toluene	Nitrobenzen
Fluorene	BDE47	1-2-3-4-7-8HxCDD	Di-n-butyl phthalate	Diazinon	Ethylbenzene	Dinitrotoluene
Phenanthrene	BDE99	1-2-3-6-7-8HxCDD	Butylbenzyl phthalate	Benomyl	o-Xylene	Aniline
Anthracene	BDE100	1-2-3-7-8-9HxCDD	Di-2-ethylhexyl adipate	Iprobenfos	m-xylene	1,4-dioxane
Fluoranthene	BDE153	1-2-3-4-6-7-8HpCDD		Atrazine	p-xylene	Phenol
Pyrene	BDE154	1-2-3-4-6-7-8-9OCDD		Decafluoro bipheyl	Ethyl acetate	Acrylamide
Benzaanthracene	BDE183	2-3-7-8TCDF		Benzothiazole	MEK	Acetic acid
Chrysene	BDE209	1-2-3-7-8PeCDF			Styrene	o-cresol
Benzo[b]fluoranthene		2-3-4-7-8PeCDF			Chloroform	m-cresol
Benzo[k]fluoranthene		1-2-3-4-7-8HxCDF				p-cresol
Benzo[a]pyrene		1-2-3-6-7-8HxCDF				2-propanol
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		1-2-3-7-8-9HxCDF				
Dibenzo-a,h-anthracene		2-3-4-6-7-8HxCDF				
Benzo[g,h,i]perylene		1-2-3-4-6-7-8HpCDF				
		1-2-3-4-7-8-9HpCDF				
		1-2-3-4-6-7-8-9OctCDF				

SC vs. SI

When $SC=1$ with $D_i = 0.5i$,

$$|P_{i+D_i} - P_{i-D_i}| = \Delta P = P_i \quad (P_i \text{ is always positive in the present work.})$$

Let $P_{i+D_i} = P_i + \alpha P_i$ and $P_{i-D_i} = P_i - \beta P_i$

Because $\Delta P = |\alpha + \beta| P_i = P_i$,

$$|\alpha + \beta| = 1$$

If a value of SC is equal to or near unity, it is likely that $0 < |\alpha| < 1$ and $0 < |\beta| < 1$ when $D_i = 0.5i$.

Then, α and β should be of the same sign to meet the relationship $|\alpha + \beta| = 1$

If the numerator in the equation (1) (i.e., $\max(P_i) - \min(P_i)$) is set approximately equal to $\Delta P (= P_i)$,

$$SI = (\max(P_i) - \min(P_i)) / \max(P_i)$$

$$= \Delta P / \max(P_{i+Di}, P_{i-Di})$$

$$= P_i / P_{i+Di}, = 1 / (1+\alpha) \text{ if } P_{i+Di} > P_{i-Di}$$

or

$$= P_i / P_{i-Di}, = 1 / (1-\beta) \text{ if } P_{i+Di} < P_{i-Di}.$$

If $\alpha + \beta = 1$, α and β should be in the range of $0 < \alpha < 1$ and $0 < \beta < 1$. Because P_i is always positive in the present work, SI should be in the range of $0 < SI \leq 1$.

Then, $SI \neq 1 / (1 - \beta)$ as SI becomes greater than unity with any value of β between 0 and 1.

Consequently, $SI = 1 / (1 + \alpha)$, which meets the condition of $0 < SI \leq 1$.

If $\alpha + \beta = -1$, then the ranges of α and β are $-1 < \alpha < 0$ and $-1 < \beta < 0$.

With negative α , $SI \neq 1/(1+\alpha)$ as SI becomes greater than unity.

Then, $SI = 1/(1-\beta) = 1/(2+\alpha)$, which meets the condition of $0 < SI \leq 1$ because $-1 < \alpha < 0$.

Therefore, $SI = 1/(1+\alpha)$ if $0 < \alpha < 1$ or $SI = 1/(2+\alpha)$ if $-1 < \alpha < 0$.

In the present work, the median (0.5 or -0.5) was taken for α to represent each of the two ranges of α .

Then, $SI = 2/3 \approx 0.7$ with both the α values.

M4 vs. M5

The processes of the data set generation for M4 and M5 are that first, one dataset made up of a half of the number of O_j 's of a chemical could be generated by a random sampling. By repeating the random sampling (20000 times), a total of $\binom{n}{k}$ ("n choose k") datasets could be generated from a single chemical if the number of O_j 's is n for the chemical. Then an average of O_j 's was calculated for each of the $\binom{n}{k}$ datasets of the chemical. Among a total number of $\binom{n}{k}$ averages, the one with the greatest difference from the average of O_j 's calculated according to M1 for the same chemical was selected as $O_{j,wst}$. Repeat the whole process for all j and the 42 chemicals to generate a dataset of the 156 (at steady state) $O_{j,wst}$'s, which was then used for the optimization. Method 4 (M4) is the same as M5 except that the one of the least difference from the average of O_j 's of M1 for the same chemical was selected as $O_{j,bst}$ and the dataset of $O_{j,bst}$'s was used for the optimization. Given that a half of the number of O_j 's of M1 is selected for each of all the 42 chemicals, M4 and M5 generated two distinctive datasets consisted of O_j 's as their elements that are in effect least and most different, respectively, from the O_j 's in the dataset of M1.

Table A10. Summary of the selected data with methods

Chemical	Medium pairs	M1,M4,M5	M2_PCDD/Fs	M2_PBDEs	M2_phthalates	M2_PAHs	M3_60%	M3_50%	M3_30%	M3_20%	M3_10%
TCDD	Csoil/Cair	O	O	-	-	-	O	O	O	O	O
TCDD	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	O	O
TCDD	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	O	O
TCDD	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	O	O	O	O	O
PeCDD	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
HxCDD1	Csoil/Cair	O	O	-	-	-	O	O	-	-	-
HpCDD	Cwater/Cair	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
HpCDD	Csoil/Cair	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
HpCDD	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
HpCDD	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDD	Cwater/Cair	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDD	Csoil/Cair	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDD	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDD	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
TCDF	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	-	-
TCDF	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	-	-
PeCDF1	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-
PeCDF1	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-

PeCDF1	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PeCDF2	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
PeCDF2	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
PeCDF2	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
HxCDF1	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HxCDF2	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
HxCDF3	Csoil/Cair	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HxCDF3	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HxCDF4	Csediment/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
HpCDF1	Cwater/Cair	O	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
HpCDF1	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
HpCDF1	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
OCDF	Cwater/Csoil	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCDF	Csediment/Cwater	O	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 28	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	O	O	O	O	-	-
BDE 28	Csoil/Cair	O	-	O	-	-	O	O	O	O	-	-
BDE 28	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	O	-	-
BDE 28	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	O	-	-
BDE 28	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	O	O	O	O	-	-
BDE 47	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 47	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-	-

BDE 47	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 99	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	O	O	-	-	-
BDE 99	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	-	-	-
BDE 99	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	-	-	-
BDE 99	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	O	O	-	-	-
BDE 100	Csoil/Cair	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 100	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 100	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 100	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 153	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	O	O	O	-	-
BDE 153	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	-	-
BDE 153	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	-	-
BDE 153	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	O	O	O	-	-
BDE 154	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 154	Csoil/Cair	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 154	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 154	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	-	-	-	-	-
BDE 183	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	O	-	-	-	-
BDE 183	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	O	-	-	-	-
BDE 183	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	O	-	-	-	-
BDE 183	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	O	-	-	-	-

BDE 209	Cwater/Cair	O	-	O	-	-	O	O	O	O	O
BDE 209	Csoil/Cair	O	-	O	-	-	O	O	O	O	O
BDE 209	Csediment/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	O	O
BDE 209	Cwater/Csoil	O	-	O	-	-	O	O	O	O	O
BDE 209	Csediment/Cwater	O	-	O	-	-	O	O	O	O	O
DEP	Cwater/Cair	O	-	-	O	-	O	O	O	O	-
DEP	Csoil/Cair	O	-	-	O	-	O	O	O	O	-
DEP	Csediment/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	O	O	-
DEP	Cwater/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	O	O	-
DEP	Csediment/Cwater	O	-	-	O	-	O	O	O	O	-
DEHP	Cwater/Cair	O	-	-	O	-	O	O	-	-	-
DEHP	Csediment/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	-	-	-
DEHP	Cwater/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	-	-	-
DBP	Cwater/Cair	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
DBP	Csoil/Cair	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
DBP	Csediment/Csoil	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
DBP	Cwater/Csoil	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
BBP	Cwater/Cair	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
BBP	Csoil/Cair	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
BBP	Csediment/Csoil	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
BBP	Cwater/Csoil	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-

BBP	Csediment/Cwater	O	-	-	O	-	-	-	-	-	-
DEHA	Cwater/Cair	O	-	-	O	-	O	O	O	O	O
DEHA	Csoil/Cair	O	-	-	O	-	O	O	O	O	O
DEHA	Csediment/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	O	O	O
DEHA	Cwater/Csoil	O	-	-	O	-	O	O	O	O	O
DEHA	Csediment/Cwater	O	-	-	O	-	O	O	O	O	O
AC	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
AC	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
AC	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
AC	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
ACE	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
ACE	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
ACE	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
FL	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
FL	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
FL	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
FL	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
FL	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
PH	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PH	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PH	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-

PH	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PH	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
AN	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	O	-
AN	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	O	-
AN	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	O	-
AN	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	O	-
AN	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	O	O	-
FLR	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
FLR	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
FLR	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
FLR	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
FLR	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
PY	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PY	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PY	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PY	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
PY	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BaA	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BaA	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BaA	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BaA	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-

BaA	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
CH	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
CH	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
CH	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
CH	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
CH	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
BbF	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BbF	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BbF	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BbF	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BbF	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
BkF	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
BkF	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
BkF	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
BkF	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	-	-	-
BaP	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	O	O
BaP	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	O	O
BaP	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	O	O
BaP	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	O	O
BaP	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	O	O	O
IP	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-

IP	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
IP	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
IP	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
IP	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	-	-	-	-	-
DA	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
DA	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
DA	Cwater/Csoil	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
DA	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	-	-	-	-
BPE	Cwater/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BPE	Csoil/Cair	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BPE	Csediment/Csoil	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-
BPE	Csediment/Cwater	O	-	-	-	O	O	O	O	-	-

Abstract

Influence of monitoring data selection for optimization of a steady state multimedia model on the nature and magnitude of the model prediction uncertainty

Kim, Hee Seok

Department of Environmental Planning

Graduate School of Environmental Studies

Seoul National University

A multimedia fate and transport model should be capable of assessing chemicals with a wide range of physicochemical properties if the model is used for environmental exposure assessment. Prior to the use of the model, therefore, optimization of the model should also be conducted with observed multimedia concentration data of a variety chemicals that collectively cover wide range of physicochemical properties. Unfortunately, chemicals for which the observed concentration data is available are extremely limited in their number and type. This limitation should clearly cause increased uncertainty of the model prediction for those chemicals that are not within

the physicochemical property range of the optimization. Nevertheless, no existing study assesses the magnitude of the uncertainty and how the data limitation influences the characteristics and magnitude of the uncertainty. This is a serious knowledge gap that should be filled considering the significance of the model prediction in the environmental exposure assessment required by chemical management systems widely adopted domestic or abroad.

The main objective of the present work, therefore, was to assess quantitatively the influence of the number and type of chemicals used for model optimization on the uncertainty of the model prediction. A modified SimpleBox was used for the optimization for use in South Korea.

A total of 74641 data were retrieved from literature that measured the concentrations in air, water, soil, and sediment at 96 areas throughout South Korea for the period from 1999 to 2012. The total number of monitored chemicals was 45, principally comprised of semi-volatile organics including polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), phthalates and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

To understand and capture the chemical distributions between environmental media in the field conditions, the phase equilibrium was examined by comparing the fugacity for five medium pairs (i.e., air-water, air-soil, water-soil, water-sediment, and soil-sediment). For further grasp of the field status of the chemicals, whether the medium pairs are at steady state was also statistically tested. The statistical determination of steady state of the medium pair data was necessary to select the

data for the optimization of the model.

The model uncertainty was assessed based on the magnitude and skewness of prediction bias and correlation between the prediction and observation.

The assessment of the multimedia concentration data indicated that equilibrium was likely for 84.4% of the total cases of chemical-medium pair combinations. Individually, PCDD/Fs, PBDEs, phthalates, and PAHs showed the equilibrium rates of 87.1%, 97.5%, 68%, and 80%, respectively. It was found that the larger compounds tend to be more distant from the phase equilibrium state, suggesting that intermedia transfer of heavier molecules is slower than that of lighter ones, which is likely to result in the state that is farther away from phase equilibrium.

Out of the total cases of chemical-medium pair combinations, 70% was statistically determined to be at steady state. Individually, PCDD/Fs, PBDEs, phthalates, and PAHs showed the steady state rates of 37.6%, 82.5%, 88%, and 94.5%, respectively. These steady state data was subsequently used for the model optimization.

It is logically natural that model prediction is best improved when all the available monitoring data is used for the optimization. Use of only a particular chemical group data commonly resulted in prediction improvement for that chemical group at the cost of increased prediction uncertainty for the remaining chemical groups. Contrarily, the model prediction substantially improved as long as chemical groups were selected for optimization such that a wide range of the physicochemical

properties was covered even if the number of data used was reduced.

The optimized model showed prediction biases of less than a factor of 10 for 90% of the total cases of monitored results.

It was found in the present study that the importance of the coverage of the physicochemical properties is substantially greater than that of the simple number of data in the model optimization. Therefore, selection of existing monitoring data for the model optimization should be made to include chemical groups as diverse as possible. The finding should also be incorporated in the monitoring strategy to produce the data for model optimization.

Keywords: Multimedia model, Optimization, Uncertainty, Steady state, Equilibrium, Concentration ratio, Fugacity, SVOCs

Student Number: 2009-30692